



## UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica

### TESIS DOCTORAL

NUEVOS ACEROS SINTERIZADOS DE BAJA ALEACIÓN AL Cr-Mo:  
SINTERABILIDAD, COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y  
TRIBOLÓGICO, TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y TERMOQUÍMICOS

Autora: MÓNICA CAMPOS GÓMEZ

Director: Dr. JOSÉ MANUEL TORRALBA CASTELLÓ

Leganés, 2002



D<sup>o</sup>. MÓNICA CAMPOS GÓMEZ, con D. N. I. : 833.051-Z

AUTORIZA:

A que su tesis doctoral con el título: **"Nuevos aceros sinterizados de baja aleación Al Cr-Mo: sinterabilidad, comportamiento mecánico y tribológico, tratamientos térmicos y termoquímicos"** pueda ser utilizada para fines de investigación por parte de la Universidad Carlos III de Madrid.

Leganés, 22 de marzo de 2002

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Mónica Campos Gómez", written over a horizontal line.

Fdo.: Mónica Campos Gómez



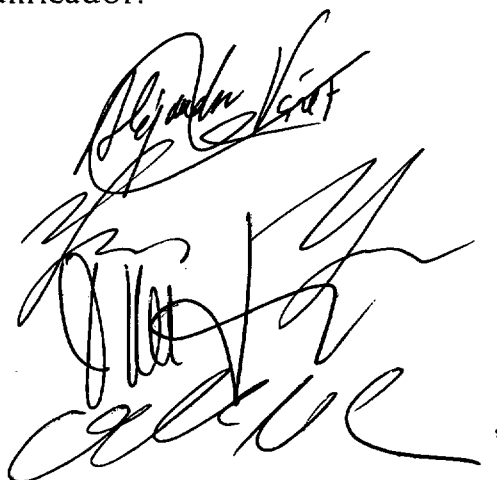
## TESIS DOCTORAL

Nuevos aceros sinterizados de baja aleación al Cr-Mo: Sinterabilidad, comportamiento mecánico y tribológico, tratamientos térmicos y termoquímicos

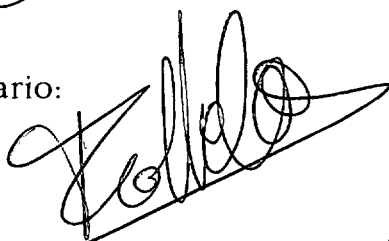
Autor: Mónica Campos Gómez.  
Director: Dr. José Manuel Torralba Castelló.

Tribunal Calificador:

Presidente:  
Vocales:



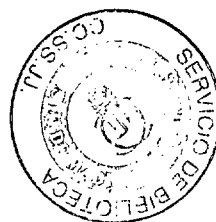
Vocal Secretario:



Calificación:

*Sobresaliente cum laude por unanimidad*

Leganés, 22 de marzo de 2002







*En los momentos de crisis,  
sólo la imaginación  
es más importante que el conocimiento.*

Albert Einstein.

A mis padres

A Alejandro

# *Agradecimientos*

Esta Tesis nunca hubiera podido realizarse sin haber podido contar con la gran cantidad de recursos técnicos y humanos, de los que he podido disfrutar durante estos años.

Gracias a José Manuel, mi director y amigo, que construyó los cimientos de la Cátedra Höganäs, y que creyó en mi, y que lo ha hecho en todo momento. Nunca me hubiera superado en muchas cosas sin su estímulo, sin todas las oportunidades que me ha brindado. Gracias.

Sólo la inquietud por el desarrollo es capaz de formar este grupo, sin el cual, no se podría entender el desarrollo de esta Tesis. Si Höganäs AB, no nos hubiese apoyado en todo momento, ni Herbert Danninger, ni Alberto Molinari me hubiesen dado la oportunidad de poder disfrutar de todas las ventajas de sus grupos de trabajo, mi entusiasmo, dedicación e imaginación no hubieran sido suficiente para llevarlo a cabo.

Gracias a que hay empresas que han colaborado desinteresadamente, como Stadler SA (Guipúzcoa, España), AMES SA (Barcelona, España), Nitruvid (París, Francia), el Fraunhofer IFAM Institute (Bremen, Alemania), GKN Birfield SpA (Brunico, Italia), esta Tesis ha podido desarrollarse dentro un marco lo suficientemente propicio como para ofrecer soluciones reales al mercado.

La cooperación también se ha reflejado dentro de la Universidad, el Área de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, que me ha prestado sus equipos.

Pero el soporte técnico sería completamente estéril si no hubiera personas detrás de cada gesto. Hablar de Höganäs es hablar de Jan Tengzelius, Ulf Engström, Yan Yu, Margareta, Björn Lindqvist, Monica Carlsson, y aquí en España de Ramón Martínez y Reyes Pons. Hablar de la Universidad Técnica de Viena, es hablar de Herbert Danninger, Sabine Kremel, pensar en Trento es pensar en Alberto Molinari, Teodora Puscas, y en tantos otros amigos que he podido tener cuando he estado en estos lugares.

Si algo he aprendido es que, pase lo que pase, nunca hay que perder la sonrisa y la calma. Porque tras este camino, no sólo se enriquece el conocimiento, se te llena la vida de amigos. Amigos incondicionales que te apoyarán en todo momento. Y así, ahora tengo a mi lado a Belén, a Alejandro, a Lucas, a Gemma, a Elisa, a Diego, a Elena, a Maru, a Joao (a pesar de la distancia) , a Patricia, a Toni, ... a todo el grupo que me ofrecen siempre una mano amable, a Juana, a Chema, a Fran, a Miguel Angel, a Toñi, a Asún, a Cristina, a Susana, a Charo, y a nuestras nuevas incorporaciones que nos estimulan todos los días, a Laura, a Maria Luisa, a Dani, a Elena (recién llegada).

Gracias a todos vosotros que habéis compartido estos años de Tesis. Gracias a toda la gente del departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, porque todo el mundo me ha acogido con cariño, gracias por su apoyo y su amistad.

El camino ha sido largo, a veces fatigoso, a veces muy divertido y estimulante, pero sin duda no lo hubiese podido recorrer nunca sin mis padres, mi principal motor durante todos estos años. Gracias a ellos y a mi hermano, a mi familia, porque siempre he tenido su apoyo, y porque todo se lo debo a ellos.

Alejandro, el camino continúa y te necesito de compañero.

Gracias por cuidar de mí, este es nuestro momento.



# Índice de Contenidos



# Índice de Contenidos

<b>Prefacio .....</b>	<b>17</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>19</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>21</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>23</b>

## Antecedentes

<b>1.1 Introducción a la pulvimetalurgia.....</b>	<b>31</b>
<b>1.1.1 Fundamentos de la pulvimetalurgia .....</b>	<b>33</b>
1.1.1.2 Obtención del polvo metálico.....	35
a. Procesos químicos .....	35
b. Procesos físicos .....	36
1.1.1.3 Campos de aplicación .....	37
<b>1.2. Aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación al Cr-Mo.....</b>	<b>40</b>
<b>1.2.1 Aceros de baja aleación aleados con elementos de elevada afinidad por el oxígeno. ....</b>	<b>42</b>
1.2.1.1 Adiciones de Cromo .....	43
1.2.1.2 Adiciones de Manganeso. ....	45
1.2.1.3 Adiciones de Manganeso y Cromo .....	48
<b>1.2.2 Aspectos relativos a la compactación. ....</b>	<b>48</b>
1.2.2.1 Compactación uniaxial en frío.....	49
1.2.2.2 Compactación uniaxial de polvos precalentados ("Warm compaction") .....	50
a. Presión radial.....	51
b. Influencia de la temperatura en la plasticidad.....	53
<b>1.2.3 Aspectos relativos a la etapa de sinterización.....</b>	<b>54</b>
1.2.3.1 Atmosferas de sinterización .....	54
a. Efecto de la presión parcial de oxígeno.....	56
b. Potencial de carbono.....	59
b.1 Influencia de los elementos de aleación .....	61
1.2.3.2 Sinterización a elevada temperatura .....	61
<b>1.2.4 Tratamientos térmicos y termoquímicos .....</b>	<b>62</b>
1.2.4.1 Tratamientos térmicos .....	62
1.2.4.2 Tratamientos termoquímicos.....	64
a. Nitruración.....	64
a.1 Nitruración por plasma. ....	65
b. Tratamiento al vapor.....	66
b.1 Indicaciones termodinámicas.....	66
b.2 Variación de las propiedades .....	68
<b>Referencias. ....</b>	<b>70</b>

# Materiales y Proceso Experimental

<b>2.1 materiales y proceso de obtención de probetas .....</b>	<b>79</b>
<b>2.1.1 Materiales: el polvo metálico y los aditivos .....</b>	<b>80</b>
<b>2.1.2 Proceso de obtención de probetas.....</b>	<b>81</b>
2.1.2.1 Acondicionamiento de los polvos.....	82
a. Mejora de la sinterización a 1120°C .....	82
2.1.2.2 Compactación.....	83
2.1.2.3 Sinterización .....	83
a. Evaluación de la sinterabilidad .....	84
b. Parámetros de sinterización del Astaloy CrM .....	85
c. Mejora de la sinterización a 1120°C .....	87
<b>2.1.3 Operaciones Secundarias: Tratamientos Térmicos y Termoquímicos ..</b>	<b>87</b>
2.1.3.1 Temple en atmósfera.....	88
2.1.3.2 Nitruración por plasma.....	88
2.1.3.3 Tratamiento al Vapor .....	89
<b>2.2 Estudio de las propiedades.....</b>	<b>89</b>
<b>2.2.1 Análisis Químico.....</b>	<b>94</b>
<b>2.2.2 Análisis Térmico.....</b>	<b>95</b>
2.2.2.1 Dilatometrías.....	95
2.2.2.2 STA .....	96
<b>2.2.3 Propiedades Físicas.....</b>	<b>96</b>
2.2.3.1 Densidad.....	96
2.2.3.2 Variación dimensional.....	96
<b>2.2.4 Aspectos Microestructurales .....</b>	<b>97</b>
2.2.4.1 Estudio de la porosidad .....	97
2.2.4.2 Metalografía.....	98
2.2.4.3 Microdurezas.....	99
<b>2.2.5 Propiedades Mecánicas Básicas .....</b>	<b>99</b>
2.2.5.1 Ensayos de dureza.....	100
2.2.5.2 Ensayos de tracción .....	100
2.2.5.3 Ensayos de flexión en tres puntos .....	101
2.2.5.4 Ensayos Charpy.....	101
<b>2.2.6 Evaluación de las Propiedades Tribológicas. ....</b>	<b>101</b>
2.2.6.1 Influencia de la carga aplicada.....	102
2.2.6.2 Influencia de la velocidad lineal de ensayo .....	103
2.2.6.3 Evaluación del desgaste y de los mecanismos que operan durante el ensayo.....	104
<b>2.2.7 Fractografía .....</b>	<b>105</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>106</b>

## Resultados y Discusión

<b>3.1 Propiedades térmicas del acero prealeado Fe-3Cr-0.5Mo.....</b>	<b>113</b>
<b>3.1.1 Análisis térmico .....</b>	<b>113</b>
3.1.1.1 Ensayos de STA.....	114
a. Ensayos en Atmósfera de Argón .....	114
b. Ensayos en Atmósfera de 90N <sub>2</sub> +10 H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> .....	118
<b>3.1.2 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno ....</b>	<b>120</b>



<b>Conclusiones.....</b>	<b>122</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>123</b>
<b>4.1 Propiedades Básicas del acero de baja aleación Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC</b>	<b>127</b>
<b>4.1.1 Aspectos Microestructurales. ....</b>	<b>128</b>
4.1.1.1 Porosidad.....	128
a. Morfología y dimensiones de la porosidad .....	130
4.1.1.2 Metalografía.....	134
<b>4.1.2 Propiedades Físicas .....</b>	<b>136</b>
4.1.2.1 Densidad.....	136
4.1.2.2 Variación dimensional.....	137
<b>4.1.3 Propiedades Mecánicas .....</b>	<b>138</b>
4.1.3.1 Ensayo de tracción.....	141
4.1.3.2 Ensayo de flexión.....	142
4.1.3.3 Ensayo Charpy .....	143
<b>4.1.4 Fractografía.....</b>	<b>145</b>
4.1.4.1 Fractografía del acero bajo cargas estáticas.....	146
a. Probetas de Flexión.....	146
b. Probetas de Tracción .....	146
b.1 Sinterización a 1120°C.....	147
b.2 Sinterización a 1250°C .....	148
4.1.4.2 Fractografía del acero bajo cargas dinámicas.....	149
a. Probetas de Impacto .....	149
a.1 Sinterización a 1120°C.....	150
a.2 Sinterización a 1250°C .....	150
<b>Conclusiones.....</b>	<b>152</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>155</b>
<b>5. Efecto de los Tratamientos Térmicos y Termoquímicos.....</b>	<b>159</b>
<b>5.1 Tratamientos térmicos: temple y revenido .....</b>	<b>161</b>
5.1.1 Caracterización de las probetas tratadas térmicamente.....	162
a. Microestructuras.....	162
b. Microdurezas.....	163
c. Dureza.....	164
<b>5.2 Tratamientos Termoquímicos.....</b>	<b>165</b>
5.2.1 Nitruración.....	165
5.2.2 Tratamiento al Vapor .....	168
<b>Conclusiones.....</b>	<b>171</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>172</b>
<b>6. Comportamiento a desgaste.....</b>	<b>175</b>
<b>6.1 Efecto de la velocidad de deslizamiento .....</b>	<b>176</b>
6.1.2 Coeficiente de Fricción.....	176
6.1.3 Desgaste .....	178
6.1.4 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste .....	180
a. Huellas de desgaste .....	180
b. Residuos de desgaste.....	180
c. Estudio del contra-material: huella & área .....	182
<b>6.2 Influencia de la carga aplicada .....</b>	<b>184</b>
6.2.1 Coeficiente de fricción .....	184

6.2.2 Coeficiente de desgaste.....	186
6.2.3 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste.....	189
a. Huellas de desgaste.....	189
b. Residuos de desgaste.....	192
c. Estudio del contra-material: huella & área.....	192
<b>Conclusiones.....</b>	<b>194</b>
<b>Apéndice 1: Acero nitrurado.....</b>	<b>196</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>197</b>
<b>7.1 Comparación del acero obtenido a partir de polvo prealeado vs. mezcla de polvos elementales.....</b>	<b>201</b>
<b>7.1.1 Análisis Térmico.....</b>	<b>202</b>
7.1.1.2 Curvas de Desgasificación.....	202
<b>7.2.1 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno. ...</b>	<b>203</b>
<b>7.3.1 Estudio Microestructural.....</b>	<b>205</b>
7.3.1.1 Porosidad.....	205
7.3.2.1 Metalografía.....	206
<b>7.4.1 Propiedades Físicas.....</b>	<b>210</b>
7.4.1.1 Variación dimensional.....	210
7.4.1.2 Densidades.....	211
<b>7.5.1 Propiedades mecánicas: dureza e impacto.....</b>	<b>213</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>216</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>218</b>
<b>8.1 Mejora de la sinterización a baja temperatura: diseño de las aleaciones.....</b>	<b>221</b>
<b>8.1.1 Mejora por presencia de fase líquida transitoria.....</b>	<b>222</b>
8.1.1.1 Evaluación de la Microestructura.....	222
8.1.1.2 Evaluación de las propiedades térmicas.....	224
a. Ensayos en Atmósfera de Argón.....	225
b. Ensayos en Atmósfera de 90N2+10 H2+CH4.....	227
<b>8.1.2 Mejora por la adición de Manganeseo. ....</b>	<b>228</b>
8.1.2.1 Evaluación de la Microestructura.....	228
8.1.2.2 Evaluación de las propiedades térmicas.....	231
a. Ensayos en Atmósfera de Argón.....	231
b. Ensayos en Atmósfera de 90N2+10 H2+CH4.....	232
<b>8.1.3 Análisis químico.....</b>	<b>234</b>
<b>8.2 Propiedades básicas.....</b>	<b>235</b>
<b>8.2.1 Propiedades físicas.....</b>	<b>236</b>
8.2.1.1 Variación dimensional.....	236
8.2.1.2 Densidad.....	236
<b>8.2.2 Propiedades Mecánicas: dureza y propiedades a tracción. ....</b>	<b>237</b>
<b>8.3 Tratamientos térmicos.....</b>	<b>239</b>
<b>8.3.1 Determinación de las temperaturas críticas: análisis térmico; dilatometrías.....</b>	<b>239</b>
<b>8.3.2 Características microestructurales.....</b>	<b>241</b>
<b>8.3.3 Propiedades mecánicas: dureza y tracción.....</b>	<b>243</b>
8.3.3.1 Evolución de la dureza durante los tratamientos térmicos.....	243
<b>Conclusiones.....</b>	<b>246</b>

<b>Referencias .....</b>	<b>248</b>
--------------------------	------------

## Conclusiones

<b>Conclusiones .....</b>	<b>253</b>
<b>Líneas de Futuro .....</b>	<b>255</b>

## Anexos

<b>1. Fundamentos del proceso experimental .....</b>	<b>261</b>
<b>1.1 Propiedades de los polvos .....</b>	<b>261</b>
<b>1.2 Análisis térmico .....</b>	<b>263</b>
1.2.1 Estudio de las transformaciones de fase con STA.....	264
<b>1.3 Aspectos Microestructurales .....</b>	<b>268</b>
1.3.1 Porosidad.....	268
1.3.2 Microestructura.....	269
1.3.3 Microdureza .....	269
<b>1.4 Propiedades Mecánicas .....</b>	<b>269</b>
1.4.1 Dureza .....	269
1.4.2 Propiedades a Tracción.....	270
a. Módulo de Young.....	270
b. Límite elástico .....	270
c. Resistencia a tracción .....	270
d. Alargamiento a rotura .....	271
1.4.3 Propiedades a Flexión.....	271
1.4.4 Energía de Impacto .....	272
<b>1.5 Aspectos tribológicos. ....</b>	<b>273</b>
1.5.1 Fricción.....	274
a. El contacto entre dos cuerpos: caso de la bola sobre el plano.....	275
1.5.2 Desgaste .....	277
a. Mapas de desgaste.....	280
b. Gripado.....	281
c. Desgaste por fusión.....	281
d. Procesos de desgaste Mecánico .....	281
d.1 Abrasión.....	282
d.2 Adhesión. ....	282
d.3 Delaminación.....	283
d.4 Triboquímico.....	283
d.5 Fatiga Superficial. ....	284
<b>1.6 Fractografía. ....</b>	<b>284</b>
1.6.1 Macromecanismos de fractura.....	285
1.6.2 Micromecanismos de fractura.....	286
<b>Referencias. ....</b>	<b>289</b>

<b>2. Correlaciones de escalas de dureza.....</b>	<b>295</b>
---	------------

<b>Publicaciones.....</b>	<b>299</b>
---------------------------	------------



## Prefacio

Esta Tesis Doctoral se encuadra en el marco de una iniciativa docente-investigadora denominada **Cátedra Höganäs**.

En Diciembre de 1998, y unos meses después de que el fabricante líder mundial de polvos de hierro, Höganäs AB (Suecia) lanzara al mercado una nueva calidad de polvo prealeado denominado Astaloy CrM (Fe-3%Cr-0,5%Mo), por iniciativa de la Universidad Carlos III de Madrid, tres Universidades europeas, la **Universidad Técnica de Viena**, La **Universidad de Trento** y la propia **Universidad Carlos III de Madrid**, junto con **Höganäs AB** forman la **Cátedra Höganäs**, que se plantea, entre otros objetivos, desarrollar una investigación profunda y detallada del Astaloy CrM durante todas las etapas del procesado; así como estudiar la respuesta del material a diferentes condiciones de servicio.

Para explotar todo el potencial de este Proyecto, se potencia la movilidad entre las tres Universidades implicadas y la Empresa, coordinando todas las tareas en reuniones semestrales. En ellas, se comparten y analizan los resultados, y se plantean conjuntamente los planes futuros y las decisiones durante la investigación. Gracias a las estancias en el resto de los centros participantes, la disponibilidad de medios y recursos de investigación ha crecido, facilitando un trabajo más completo y amplio.



## Resumen

En esta Tesis Doctoral se estudia con profundidad el desarrollo de aceros sinterizados de baja aleación aleados con Cr, Mo y Mn, siendo su principal objetivo la optimización del comportamiento mecánico y tribológico de aceros basados en el polvo prealeado Fe-3Cr-0,5Mo, mediante actuaciones en el proceso de conformado y los tratamientos térmicos y termoquímicos.

En metalurgia de polvos existen dos posibles vías que conducen a la mejora del nivel de las propiedades mecánicas y tribológicas de un material: 1) actuar sobre la densidad y, 2) modificar el sistema de aleación, introduciendo nuevos elementos que propicien mejoras por endurecimiento por solución sólida o bien a través de los tratamientos térmicos.

En esta Tesis Doctoral se ha actuado en los dos sentidos. Por un lado se ha mejorado la densidad: mediante compactación de polvos precalentados ("warm compaction"), sinterizando a temperaturas elevadas (1250°C) o modificando el proceso de sinterización introduciendo fases líquidas transitorias. Y también se ha utilizado la segunda vía, utilizándose la adición de Mn como posible camino de mejora de las propiedades.

Todos los materiales desarrollados, han sido optimizados mediante un completo estudio de sinterabilidad, apoyado en técnicas de análisis térmico (dilatometría, y análisis térmico diferencial con análisis termogravimétrico simultáneo, "STA"), y caracterizados desde el punto de vista mecánico y tribológico, tanto en estado sinterizado como tratado térmica y termoquímicamente.

Aunque el cromo sea un elemento al uso en los aceros de colada, en los aceros pulvimetalúrgicos, debido a su gran afinidad por el oxígeno, su implantación se ha visto limitada por el desarrollo tecnológico de hornos y control de atmósferas. Su utilización, al igual que el manganeso, cayó en desuso a partir de los 80. La década de los 90 y el final de los 80 han estado marcadas por la aceptación de los polvos, bien aleados por difusión o bien prealeados, con contenidos en níquel, molibdeno y cobre fundamentalmente. Solucionar esas limitaciones técnicas, y encontrar la forma para optimizar la sinterización de aceros con contenidos en cromo, es otro de los objetivos de esta investigación.





## Abstract

The development of this Thesis comprises a deeply study of low prealloyed sintered steels with Cr, Mo and Mn. Its main objective is optimise the mechanical and wear behaviour of sintered steel based on a prealloyed powder Fe-3Cr-0,5Mo, through improvements on processing parameters, either on compactation and sintering or on secondary treatments as heat and thermo chemical treatments.

In powder metallurgy there is two possible ways to lead an increase of mechanical properties and wear resistance level: 1) it is possible to act on the density, 2) to modify the alloy system by adding new alloying elements that promote by solid solution improvements, or through heat treatments.

Both senses have been taken into account in this Thesis. Density has been enhanced by warm compaction and high sintering temperature (1250°C), or by modifying the sintering process introducing transient liquid phases. Mn additions are the answer when solid solution effect or heat treatments improvements want to be achieved.

All materials have been optimised through a complete sintered study, based on thermal analysis (STA and dilatometries). They have been characterised from the point of view of their mechanical and wear behaviour, comparing in every case all the possible finished states that the material could has.

Although chromium was a common used alloy element on ingot steels, in powder metallurgy, due to its high oxygen affinity, its introduction has been imitated for the technical resources as well as for the improper atmosphere control. Its use, with manganese element, falls down in 80's. The 90's decade and also the lasts 80's have been marked for the favourable reception of prealloyed steels with Nickel, Molybdenum and Copper. To solve technical limitations and to find the appropriate sintering process of chromium-alloyed steels are also objectives of this research.



## Objetivos

Las posibilidades de un producto férreo desarrollado vía pulvimetalúrgica dependen principalmente de 1) la composición (referida a los elementos de aleación y contenido en carbono); y 2) los parámetros de procesado. Ambos aspectos serán responsables de la porosidad, de los contactos entre partículas, de la composición final y de la microestructura, es decir de todo lo que determina las propiedades finales.

Partiendo de un polvo prealeado Fe-Cr-Mo (Astaloy CrM, Höganäs, Suecia), los principales objetivos abordados en el desarrollo del trabajo experimental, se han centrado en desarrollar al máximo las prestaciones del polvo de partida mediante la optimización y mejora de los parámetros de procesado, su modificación química y los tratamientos térmicos.

Por ello es necesaria la consecución encadenada de diferentes estudios, por una parte las características propias del polvo y por otra la sinterabilidad de este, potenciando esta cualidad con diferentes adiciones de carbono, utilizando dos temperaturas de sinterización 1120°C (la más usual en la industria) y 1250°C (cuyo efecto en la porosidad es determinante), y evaluando el efecto de las atmósferas de sinterización.

Las reacciones que durante un proceso térmico sufre el material son respuesta directa de la atmósfera empleada y de la composición. Por ello constituye una poderosa arma de comprensión de los mecanismos que operan durante la sinterización.

Puesto que el último responsable del comportamiento de un material pulvimetalúrgico es la porosidad, uno de los objetivos principales de esta Tesis, es actuar sobre la porosidad para que, consiguiendo un compromiso suficiente con los costes, se alcance una geometría y distribución más favorable que permita elevar el nivel de las propiedades finales. Por ello, se ha empleado dos métodos de compactación automatizados: compresión uniaxial estándar y compresión uniaxial de polvos precalentados. La morfología heredada del proceso de compactación se verá potenciada en el proceso de sinterización, siendo este efecto mucho más marcado cuando se emplea sinterización a elevada temperatura.

Si se busca una mejora de las propiedades que se obtienen sinterizando a 1120°C sin variar la temperatura ni el método de conformado, es posible actuar de dos maneras, o bien potenciando la densificación del material por medio de una fase líquida transitoria que mejore la cantidad y calidad de los contactos entre

partículas, o bien introduciendo un material que permita alcanzar unas condiciones de sinterización más reductoras, y endurezca además por solución sólida. Tal es el caso del manganeso. De ahí que las adiciones, bien de aleaciones que promuevan una fase líquida transitoria, así como de manganeso, hayan constituido un trabajo extenso dentro de esta investigación.

Previendo que, gracias al carácter de los elementos de aleación del acero objeto de estudio, los tratamientos térmicos y termoquímicos resultarán especialmente atractivos para ellos, resulta pues imprescindible desarrollar y optimizar los tratamientos más adecuados atendiendo a las propiedades alcanzadas.

Los niveles alcanzados en las propiedades mecánicas básicas, hacen que este acero pueda utilizarse en condiciones de servicio que requieran de una adecuada resistencia al desgaste, por ello, ha sido evaluada la respuesta frente al desgaste.

Todo lo anterior, podría resumirse en que el **objetivo general** de esta Tesis es el desarrollo y optimización de las condiciones de procesamiento de aceros sinterizados de baja aleación aleados con Cr y Mo, su posible modificación y mejora mediante la adición de otros elementos de aleación (como el Mn) y la potenciación de sus propiedades mediante la aplicación de tratamientos térmicos y termoquímicos.

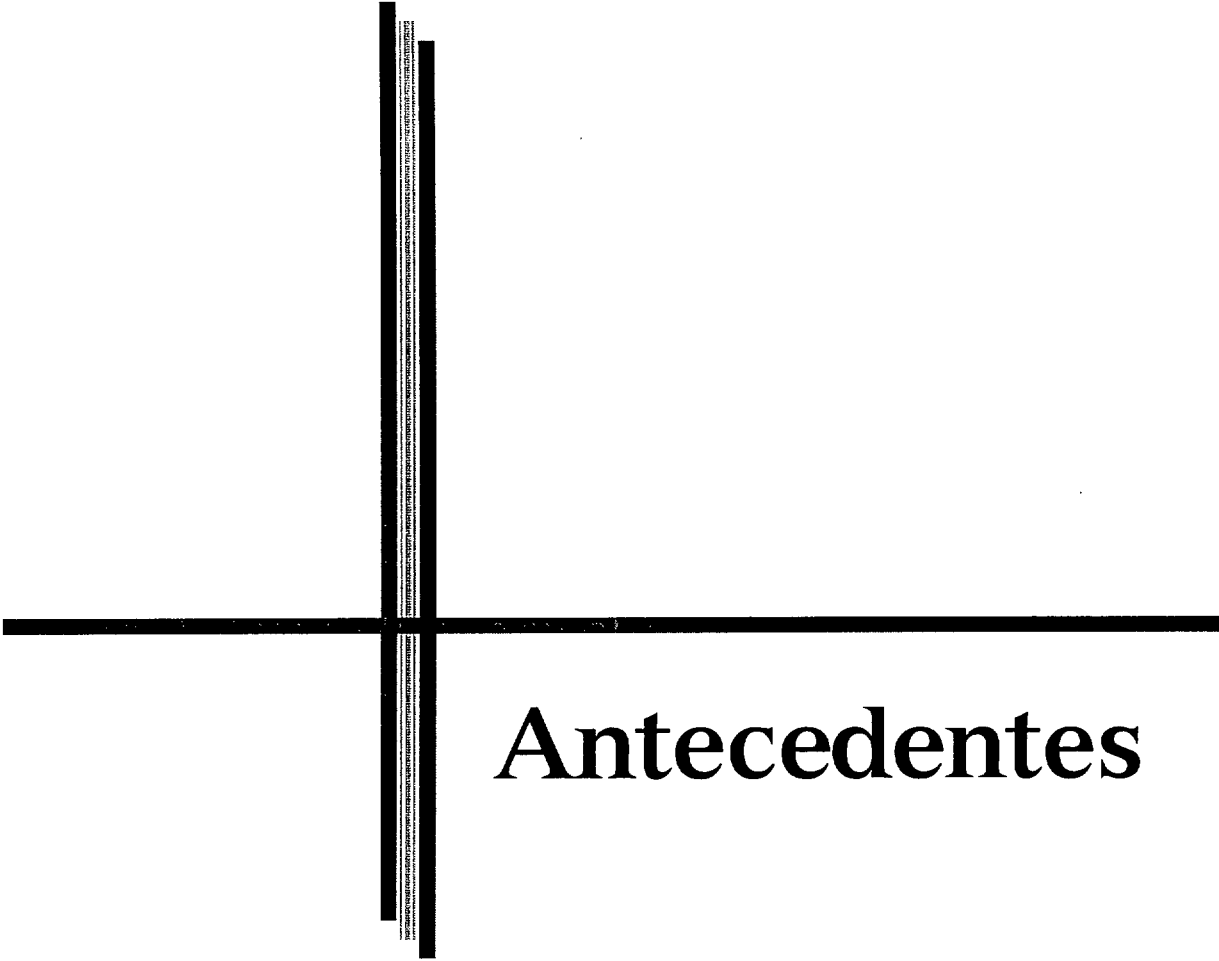
Este objetivo general, puede desglosarse en otros **objetivos parciales**, como son:

- 1) Estudio con detenimiento, de las características térmicas del material de partida, para optimizar sus condiciones de sinterización, tanto a escala industrial como a alta temperatura.
- 2) Estudio y comprensión de las reacciones producidas entre el material objeto de estudio y la atmósfera de sinterización.
- 3) Estudio de la influencia del proceso de compactación (en frío o de polvos precalentados) sobre la forma, tamaño y distribución de los poros.
- 4) Estudio de la densificación producida a través de la formación de fases líquidas transitorias formadas mediante la adición de aleaciones basadas en los elementos Mn-P.
- 5) Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos y termoquímicos en los nuevos materiales desarrollados.

Para la consecución de los objetivos ha sido necesario realizar, entre otras, las siguientes tareas:

- Un estudio microestructural detallado, que comprende: la detección de óxidos superficiales; el estudio de fases y micro constituyentes en relación con las velocidades de enfriamiento seguidas en el proceso de sinterización; la evaluación de la porosidad; todo ello ligado a los resultados del ensayo de microdureza.
- Análisis químicos que aporten datos sobre la evolución del carbono y el oxígeno con los parámetros del proceso. Además la técnica de EDS (“energy disersive spectrometry”) permite obtener un análisis cualitativo y semi-cuantitativo de los elementos de aleación.
- Un completo análisis térmico (comprendiendo dilatometrías y análisis simultáneo DTA-TG), capaz de revelar las reacciones propias del acero durante el calentamiento; así como la determinación de las temperaturas críticas que permitan diseñar los tratamientos térmicos.
- Ensayos que caractericen las principales propiedades mecánicas y físicas cuyos resultados ayuden a discernir las variables que optimicen el material.





**Antecedentes**





# Capítulo I

<b>1.1 Introducción a la pulvimetalurgia.....</b>	<b>31</b>
<b>1.1.1 Fundamentos de la pulvimetalurgia.....</b>	<b>33</b>
1.1.1.2 Obtención del polvo metálico.....	35
a. Procesos químicos.....	35
b. Procesos físicos.....	36
1.1.1.3 Campos de aplicación.....	37
<b>1.2. Aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación al Cr-Mo.....</b>	<b>40</b>
<b>1.2.1 Aceros de baja aleación aleados con elementos de elevada afinidad por el oxígeno. ....</b>	<b>42</b>
1.2.1.1 Adiciones de Cromo.....	43
1.2.1.2 Adiciones de Manganeso.....	45
1.2.1.3 Adiciones de Manganeso y Cromo.....	48
<b>1.2.2 Aspectos relativos a la compactación. ....</b>	<b>48</b>
1.2.2.1 Compactación uniaxial en frío.....	49
1.2.2.2 Compactación uniaxial de polvos precalentados ("Warm compaction") .....	50
a. Presión radial.....	51
b. Influencia de la temperatura en la plasticidad. ....	53
<b>1.2.3 Aspectos relativos a la etapa de sinterización.....</b>	<b>54</b>
1.2.3.1 Atmósferas de sinterización.....	54
a. Efecto de la presión parcial de oxígeno.....	56
b. Potencial de carbono.....	59
b.1 Influencia de los elementos de aleación.....	61
1.2.3.2 Sinterización a elevada temperatura.....	61
<b>1.2.4 Tratamientos térmicos y termoquímicos .....</b>	<b>62</b>
1.2.4.1 Tratamientos térmicos.....	62
1.2.4.2 Tratamientos termoquímicos .....	64
a. Nitruración.....	64
a.1 Nitruración por plasma.....	65
b. Tratamiento al vapor.....	66
b.1 Indicaciones termodinámicas.....	66
b.2 Variación de las propiedades .....	68
<b>Referencias.....</b>	<b>70</b>



# CAPÍTULO I

## 1.1 Introducción a la pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es una tecnología de fabricación de materiales que se restablece en el siglo XX (con antecedentes muy antiguos) para producir piezas de metales refractarios y preciosos (como el platino, imposible de fundir en el anterior siglo, pero posible de conseguir a partir de polvos). Se ha aplicado a metales más comunes desde la década de los años 20, aunque es durante la II Guerra Mundial cuando tiene el periodo de máxima expansión y difusión en el mundo industrializado.

La pulvimetalurgia se basa en la consolidación de polvos, metálicos, cerámicos o poliméricos, en componentes de forma y propiedades prefijadas mediante la aplicación de presión y calor a temperaturas por debajo del punto de fusión del constituyente mayoritario.

La primera aplicación comercial de la pulvimetalurgia tuvo lugar a finales del siglo XIX y principios del XX, cuando una variedad de refractarios fueron desarrollados para filamentos de lámparas incandescentes [1]. A principios de los años 20, Coolidge descubrió que compactos de polvo de wolframio sinterizados podían trabajar en un cierto rango de temperaturas y conservar la ductilidad a temperatura ambiente. Este proceso es aún hoy el método estándar de producción de filamentos de lámparas incandescentes, y condujo al desarrollo de carburos cementados de molibdeno. Si bien inicialmente

se emplearon para las matrices de los filamentos, finalmente se extendió a otras muchas aplicaciones. La comercialización más seria de carburos cementados empezó con la introducción de las "Wideas" (materiales de cobalto aglomerando carburos de metales refractarios) por Krupp en 1927-1928.

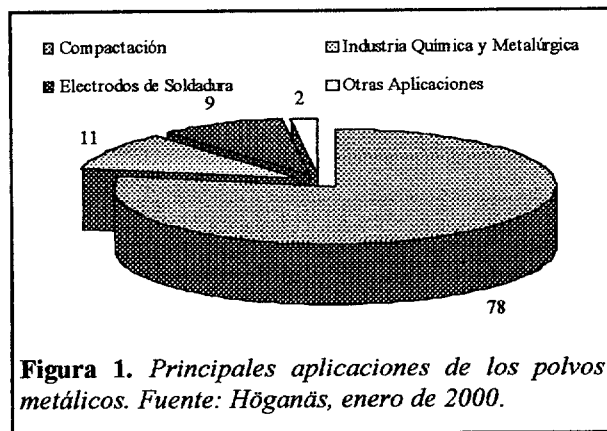
También vivieron sus comienzos, antes de la II Guerra Mundial, los cojinetes de metal poroso, los filtros metálicos, así como los núcleos de polvo de hierro carbonílo para dispositivos de sintonización de radios e imanes permanentes. La falta de materias primas, durante la II Guerra Mundial, propició un espectacular avance en el volumen de producción. Debido a la escasez de las aleaciones Cu-Zn, se desarrollaron de proyectiles a partir de polvos de Fe, mediante compresión y sinterización, y la producción alcanzó niveles de miles de toneladas por mes.

De cualquier modo, el principal crecimiento de la industria pulvimetalúrgica guarda una relación mucho más estrecha con la producción de piezas para la industria del automóvil. La aparición de los métodos de producción en masa en la industria del automóvil hace posible el uso, por toneladas, de piezas a partir de polvos de Fe y Cu, y originó muchas de las modernas tecnologías de la industria pulvimetalúrgica. Además se puede observar como, por ejemplo en Japón, la tendencia de producción de piezas sinterizadas crece simultáneamente con el crecimiento de la producción de vehículos en los últimos 25 años [2, 3].

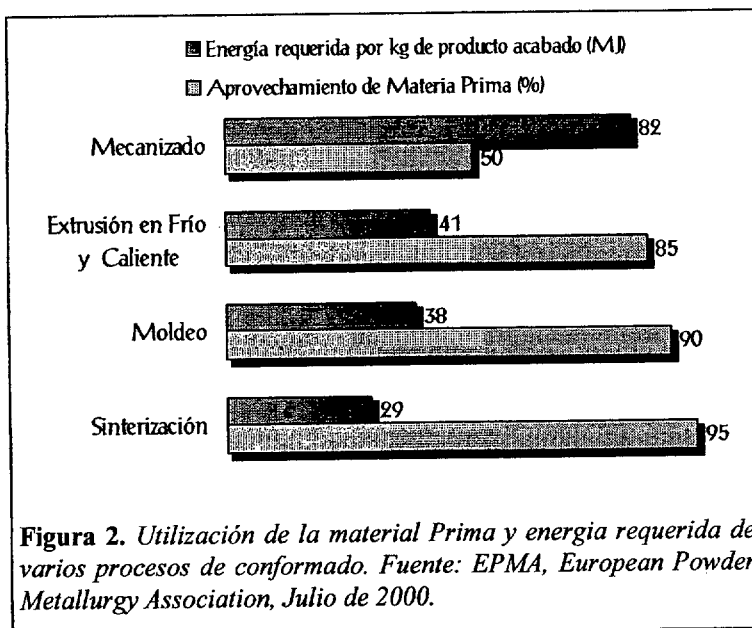
Los principales campos de aplicación de los polvos metálicos se muestran en la Figura 1.

Se usan polvos metálicos en aplicaciones diversas: por ejemplo en Japón durante 1998, 10000 toneladas se emplearon para la fabricación de calentadores de bolsillo, en envases de comida, como absorbentes de oxígeno, etc.

Los procesos pulvimetalúrgicos han adquirido un creciente interés debido a su



diversificación en aplicaciones industriales, pese a que sólo la industria automovilística consume casi el 80% de la producción de los componentes estructurales (Figura 3). Este éxito se debe a las ventajas que esta tecnología de procesado ofrece frente a otras más convencionales como el moldeo, la extrusión o el mecanizado (Figura 2).



En la actualidad, la gran mayoría de los componentes producidos mediante esta tecnología se encuentran sometidos a algún tipo de sollicitación mecánica durante su actividad en servicio. Por ello, para poder ajustar los criterios de diseño, es muy importante caracterizar las propiedades mecánicas en función de la geometría, perfil, densidad, etc.



La mayor limitación de esta tecnología es el tamaño de las piezas. En general es difícil superar secciones de 150 cm<sup>2</sup> y alturas de 80 mm.

A continuación se realiza una breve revisión de los aspectos más importantes de esta tecnología de conformado, con el fin de dar una visión global de todas las etapas del proceso.

### 1.1.1 Fundamentos de la pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia puede entenderse como una parte de la Ciencia e Ingeniería Metalúrgica de carácter pluridisciplinar que partiendo de los metales en polvo (partículas con tamaños  $\leq 200 \mu\text{m}$ ), se conforman obteniéndose un compacto con la suficiente resistencia y cohesión como para poder ser manipulado y transferido a la siguiente etapa de forma segura. A estos compactos se les denomina *compactos en verde*. En la siguiente etapa, la sinterización, los contactos físicos entre partículas se transforman en químicos, perdiendo las partículas su individualidad y formando un cuerpo con una cierta porosidad pero con suficiente resistencia [5].

En algunos casos un constituyente minoritario puede fundir durante la sinterización en cuyo caso el proceso se denomina

sinterización en fase líquida. Esta fase líquida debe estar controlada para que no distorsione la forma y geometría de la pieza.

Aunque después de la sinterización se pueden obtener piezas acabadas, en ocasiones todavía pueden estar sujetas a posteriores

operaciones de procesado, como reprensado, calibrado, etc. O bien, a operaciones de acabado, como tratamientos térmicos y termoquímicos que le otorguen las propiedades finales adecuadas a la aplicación (Figura 4).

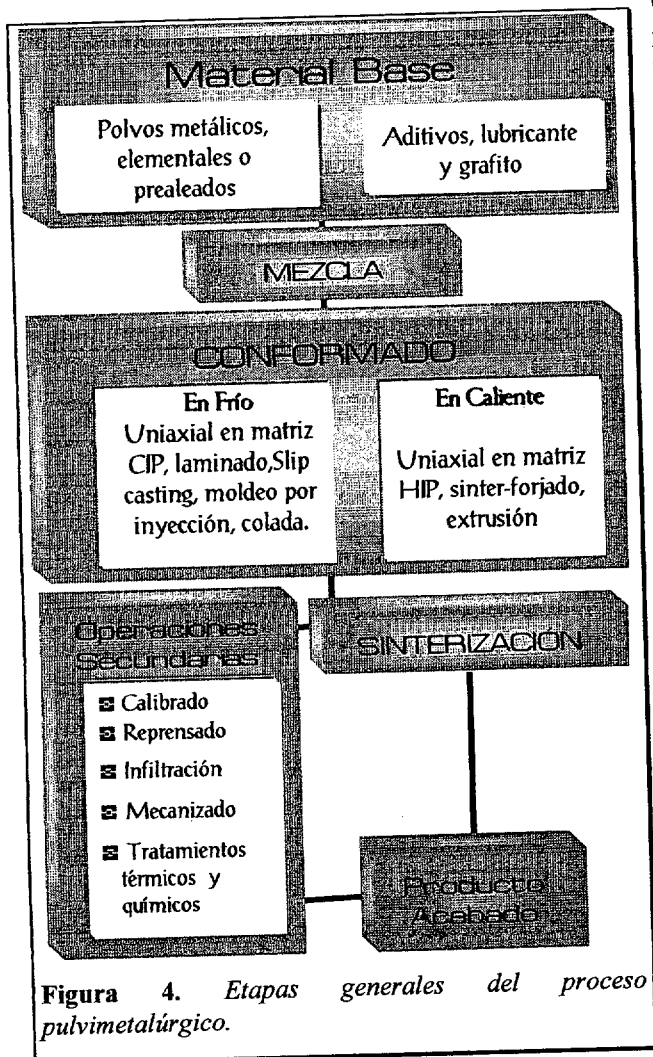
La producción de piezas por metalurgia de polvos es un proceso "limpio", puesto que reduce problemas de polución. La mayor preocupación se refiere a la manipulación de los polvos, encaminada a eludir explosiones de polvos altamente pirofóricos y controlar la cantidad de polvo en suspensión en el ambiente.

La ausencia de mecanizado supone un ahorro en materiales de hasta un 30%, y de energía al disminuir el número de etapas del proceso y el número de herramientas y equipos necesarios. Si la composición es compatible, las piezas

pulvimetalúrgicas inservibles se pueden incorporar al sistema de reciclado de aceros.

Entre las ventajas que ofrece esta tecnología de procesado se pueden destacar [1]:

- ❑ Producción a gran escala de piezas idénticas (con uniformidad dimensional) con gran versatilidad de formas. Además se pueden alcanzar tolerancias muy estrechas en componentes de formas complicadas. Se pueden obtener geometrías complejas, que requieran un pequeño o nulo mecanizado como operación secundaria. Todo esto se traduce en la reducción de costes.
- ❑ Posibilidad de obtener materiales que, pudiéndose obtener mediante técnicas alternativas, mediante pulvimetalurgia se



**Figura 4.** Etapas generales del proceso pulvimetalúrgico.

obtienen propiedades muy mejoradas (por ejemplo, los aceros rápidos).

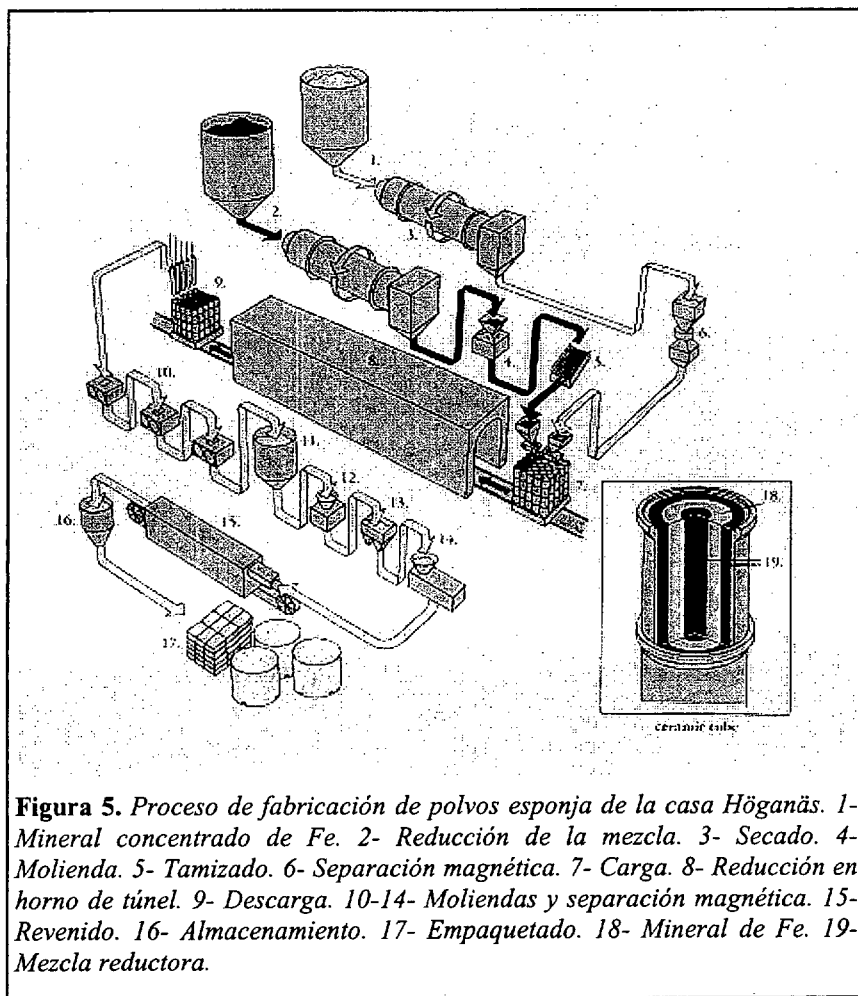
- ❏ Posibilidad de obtención de combinaciones metalúrgicas que no pueden alcanzarse con ninguna otra técnica de procesado. (por ejemplo los carburos cementados).

### 1.1.1.2 Obtención del polvo metálico

Los principales métodos de fabricación de polvos se pueden clasificar en químicos y físico-mecánicos. El resultado que se obtiene en los diversos procesos son polvos de un tamaño de partícula que puede variar de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ .

#### a. Procesos químicos

El principal proceso químico de obtención de polvos férreos es la *reducción de óxidos* [6]. Los óxidos metálicos se calientan en atmósfera reductora (de hidrógeno o carbono) obteniéndose escorias. En el caso del hierro se realiza, después de la reducción, la separación magnética y una trituración mecánica. Para evitar el endurecimiento producido, se les da un recocido en atmósfera de hidrógeno. De esta etapa el



material sale como una torta que se debe moler para conseguir la distribución granulométrica elegida (generalmente  $< 150 \mu\text{m}$ ). Es uno de los procesos más baratos, pero la calidad final del polvo depende de la pureza de los óxidos.

La empresa Höganäs AB (Suecia) emplea el método de fabricación que se ilustra en la Figura 5 para la obtención de polvos de hierro esponja (reducidos) [7]. El material base del que parten es magnetita de alta pureza, que es confinada en tubos refractarios cerámicos con coque (agente reductor) y piedra caliza (que actúa de fundente y controla las impurezas del coque y el azufre). Después, los tubos pasan por un horno túnel a  $1200^\circ\text{C}$ , liberando el oxígeno del mineral sin llegar a la fusión, dejando Fe con una consistencia porosa. Entonces es molido y separado magnéticamente y posteriormente recocido en hornos a  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Otros procesos químicos que dan una excepcional pureza son la *electrólisis* (usando como ánodo el metal que se quiere disolver, de manera que sobre el cátodo se deposite el metal) y *descomposición térmica de carbonilos* (proceso utilizado para el Ni y el Fe), donde bajo presión y debido a la acción del CO se obtienen carbonilos que una vez tratados, se descomponen en polvos muy finos. También se emplean técnicas de precipitación desde líquidos o desde gas.

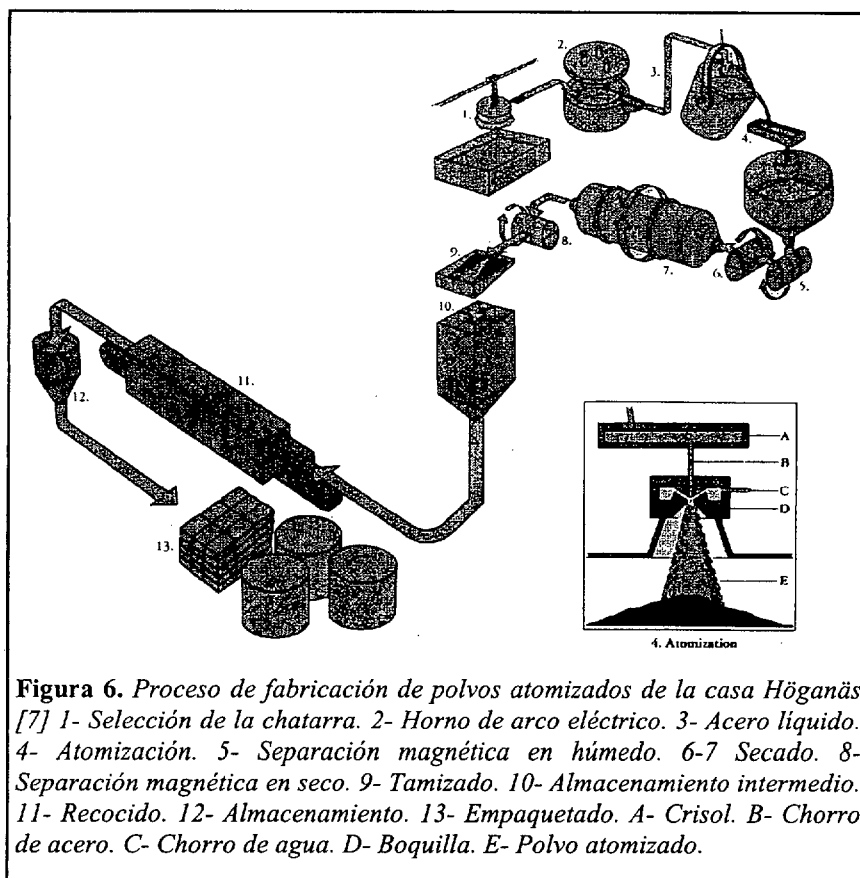
Antes del desarrollo de la atomización, el proceso electrolítico fue el método de obtención típico para la obtención de Cu. Las condiciones de producción del polvo son, una baja concentración de Cu en el electrolito, que es generalmente sulfato, y una alta intensidad de corriente. Los ánodos son de Cu refinado y los cátodos sobre los que se deposita son tradicionalmente de plomo. Como la eficiencia del ánodo es superior que la del cátodo, se incluyen varios ánodos postizos para evitar un incremento continuo en la concentración de Cu. Posteriormente se sacuden los cátodos y se recoge el Cu del fondo del baño; se filtra, se lava, se seca y reduce simultáneamente en un horno para liberar el oxígeno.

### **b. Procesos físicos**

La *atomización* es un proceso de producción de numerosas partículas de metal por desintegración del metal fundido en gotas cuando sobre él incide un haz de fluido a presión [6]. La atomización de materiales fundidos, es el método más importante en el momento actual de producción de polvos de metales puros y prealeados. Permite además, ajustar el tamaño, la granulometría y la forma del polvo variando la velocidad de enfriamiento y la presión del fluido. Si el enfriamiento es lento y se evita el contacto entre gotas u otra superficie sólida, las partículas solidifican como esferas. Por el contrario las gotas formadas con gran impacto del líquido, se



distorsionan y si son enfriadas rápidamente las partículas tienen una forma irregular.



**Figura 6.** Proceso de fabricación de polvos atomizados de la casa Höganäs [7] 1- Selección de la chatarra. 2- Horno de arco eléctrico. 3- Acero líquido. 4- Atomización. 5- Separación magnética en húmedo. 6-7 Secado. 8- Separación magnética en seco. 9- Tamizado. 10- Almacenamiento intermedio. 11- Recocido. 12- Almacenamiento. 13- Empaquetado. A- Crisol. B- Chorro de acero. C- Chorro de agua. D- Boquilla. E- Polvo atomizado.

Después de la atomización, se procede a la separación magnética de las impurezas, se tamiza y se le da un recocido. En la Figura 6 se puede observar como fabrica la casa Höganäs AB (Suecia) polvos atomizados en agua.

### 1.1.1.3 Campos de aplicación

Hay razones más específicas que justifican la necesidad de realizar componentes por vía pulvimetalúrgica, por ejemplo, los *Metales Refractarios* son muy difíciles de producir por fusión y moldeo y son habitualmente frágiles en ese estado. El wolframio, molibdeno, tantalio y relativos, van en esa categoría. Sin embargo, un compacto sinterizado, teniendo una densidad relativa de al menos el 90%, puede ser mecánicamente deformado de manera adecuada a elevada temperatura, y desarrollarse gradualmente una microestructura preferentemente orientada lo que le proporcionará ductilidad útil incluso a temperatura ambiente.

Entre otras aplicaciones de la pulvimetalurgia se pueden resaltar las siguientes:



Figura 7. Detalle del conjunto de Biela del BMW V8 (GKN, Alemania). Tapa del cojinete del cigüeñal, biela, conjunto pistón-biela.

❑ **Fabricación de piezas estructurales.** Desde cualquier punto de vista este grupo es el más numeroso. Aunque principalmente las piezas son base hierro, también hay cantidades significativas de componentes fabricados de cobre, bronce, latón, aluminio, así como de berilio y titanio. La metalurgia de polvos, en la fabricación de componentes estructurales, no tiene un mérito especial en comparación con otros procesos como moldeo, forja o estampación (de hecho sus propiedades mecánicas finales son normalmente inferiores). La justificación que argumenta su selección es económica, es decir, se ahorra en energía y material, consiguiéndose el suficiente nivel de propiedades de acuerdo con la aplicación. Un ejemplo lo constituyen las bielas, engranajes, pistones de amortiguadores [8], etc.

❑ **Cojinetes autolubricados de bronce.** La aleación más utilizada es la 90/10, se compacta entre 150-230 MPa y se sinteriza aproximadamente a 800°C durante 5-10 min. Posteriormente se calibra y se impregna con aceite, entre un 20-30% del volumen.

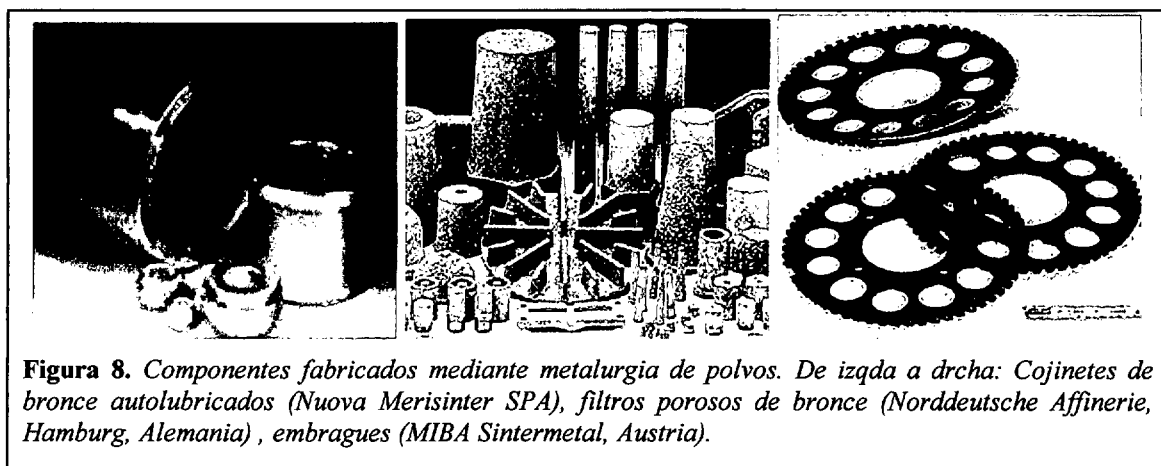
❑ **Componentes sinter-forjados:** en 1970 se desarrolló esta variante del proceso. En este caso el polvo se prensa en una preforma simple. Este compacto es sinterizado y forjado en caliente hasta alcanzar la forma final en una matriz cerrada. La cantidad de deformación es suficiente para alcanzar una densidad final muy cercana a la del material sólido, y

consecuentemente las propiedades también aumentan, siendo comparables a las que se obtienen del mismo componente forjado desde una barra. De hecho incluso pueden ser mejores, puesto que carece de una direccionalidad tan marcada, la microestructura es mucho más fina y la composición más homogénea.

❑ **Herramientas de corte de "metal duro",** término que se emplea para describir el grupo de sinterizados resistentes al desgaste y duros basados en carburos de wolframio, molibdeno, niobio, titanio, tantalio y vanadio en matriz metálica de un metal de menor punto de fusión, generalmente cobalto. Las herramientas de corte de diamante se fabrican con un proceso similar. En este caso es importante proporcionar una matriz que proporcione un máximo soporte al diamante en

función de la aplicación. Por ello, las matrices pueden ir desde bronce a carburos cementados.

- ❖ Obtención de **Materiales Compuestos de Matriz Metálica**, por ejemplo reforzados con carburos, óxidos o intermetálicos.
- ❖ **Filtros**: controlando la porosidad es posible fabricar filtros metálicos y diafragmas. Para alcanzar un control sobre el tamaño de los poros y la permeabilidad se deben utilizar polvos con una distribución granulométrica estrecha. Quizá el material más frecuentemente utilizado como filtro es el bronce esférico (89/11 Cu/Sn). Algunas de sus aplicaciones, entre otras, son: re-gasificación de aguas minerales, ozonización de agua, nitrogenación de vinos, aireación de acuarios, así como silenciadores de escape en instalaciones neumáticas, reduciendo el nivel sonoro de 100 a 40 decibelios.
- ❖ Materiales para la **fricción**: son componentes que se suelen utilizar para aplicaciones de larga duración en frenos de aviones, embragues de maquinaria pesada, etc. Consisten en una matriz metálica de alta conductividad térmica como el Cu, reforzada con diferentes cantidades de material con bajo coeficiente de fricción (por ejemplo sílice). Una de las ventajas al emplear esta técnica es que es posible obtener secciones estrechas.
- ❖ **Componentes para aplicaciones eléctricas y magnéticas**, como escobillas, imanes, núcleos de bobinas de autoinducción para equipos de comunicación de alta frecuencia, etc.

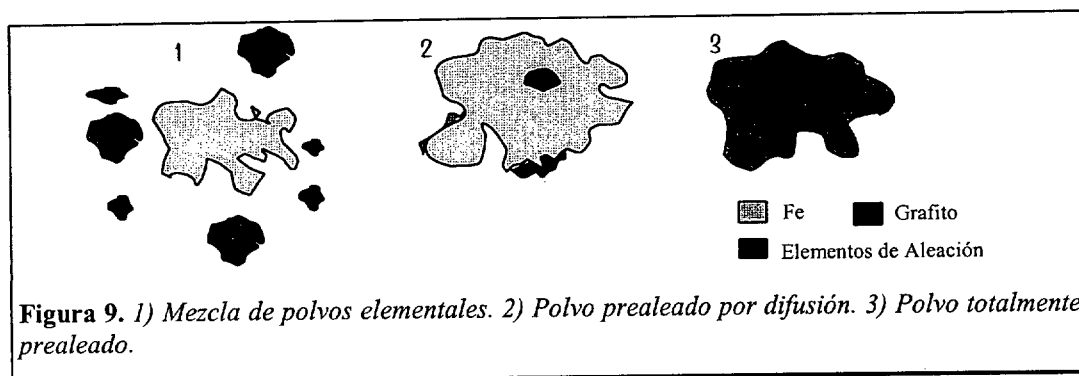


**Figura 8.** Componentes fabricados mediante metalurgia de polvos. De izqda a drcha: Cojinetes de bronce autolubricados (Nuova Merisinter SPA), filtros porosos de bronce (Norddeutsche Affinerie, Hamburg, Alemania), embragues (MIBA Sintermetal, Austria).

## 1.2. Aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación al Cr-Mo

El aumento en la preocupación por el impacto medioambiental, por mejorar la salud y seguridad en el entorno de trabajo y por extender el reciclado a todo el ciclo de producción ha sido constante durante toda la década de los 90. En Europa esto ha conducido a endurecer e incrementar la legislación sobre sustancias peligrosas.

El níquel es uno de los más importantes elementos de aleación utilizado para la producción de aceros pulvimetalúrgicos de elevada resistencia. Se incorpora, como el resto de los elementos de aleación, de tres maneras, en forma de adiciones de polvo elemental junto con polvos de hierro y otros elementos de aleación, aleado por difusión local en las partículas de polvo (*polvos prealeados por difusión*) o se añade al acero fundido para la producción de polvos prealeados atomizados (*polvos prealeados*).



**Figura 9.** 1) Mezcla de polvos elementales. 2) Polvo prealeado por difusión. 3) Polvo totalmente prealeado.

Sin embargo, desde que el níquel ha sido clasificado por la Unión Europea como sustancia peligrosa<sup>1</sup> [9, 10], han sido numerosos los estudios e investigaciones que se han iniciado en Europa para desarrollar, en la industria pulvimetalúrgica (PM, del inglés "Powder Metallurgy"), aleaciones libres de níquel con un nivel de propiedades aceptables.

Con este fin, estudios previos han tratado de reintroducir elementos que aumenten y mejoren la templabilidad y endurezcan al acero por solución sólida. Tal es el caso del cromo y del manganeso.

En aceros convencionales de forja, el efecto combinado del cromo y molibdeno se utiliza cuando se quiere aumentar la templabilidad, la resistencia a tracción y a desgaste de un acero al carbono con el mismo contenido en carbono. Además se pueden temprar correctamente en aceite, minimizando así las distorsiones o el riesgo de fisuras que tienen lugar cuando se temple en agua. El molibdeno compensa además la baja ductilidad y evita la fragilización a los

<sup>1</sup> El Ni ha sido clasificado como elemento cancerígeno grado 3 por la UE. Esta categoría hace relación a los posibles pero no probados efectos cancerígenos sobre el cuerpo humano.

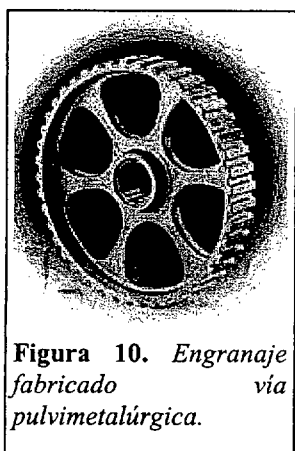
compensa además la baja ductilidad y evita la fragilización a los revenidos altos. A pesar de que el cromo sea un elemento carburígeno en cantidades inferiores al 3 %, el cromo reemplaza átomos de hierro en la estructura de la cementita formando un carburo complejo de  $(Fe,Cr)C_3$  [11, 12].

Pero a pesar de que el cromo (o el manganeso [13]) son elementos ampliamente utilizados en los aceros de colada, su elevada afinidad por el oxígeno durante el proceso de sinterización ha limitado su uso en los aceros PM. Por ello, los principales esfuerzos están dirigidos a resolver y controlar el problema de la oxidación durante la sinterización de las aleaciones férreas con bajos contenidos en cromo.

Debido a la complejidad de su sinterización su uso durante los años 60 se limita al laboratorio [14, 15, 16]. Sin embargo, los aceros de bajo contenido en cromo son capaces de reunir los requisitos necesarios de algunos componentes estructurales actuales y adaptarse a las nuevas necesidades que aparecen en el mercado.

A mediados de los 80 diversos autores [17, 18, 19] comienzan a trabajar con polvos prealeados con bajos contenidos en cromo, bien atomizados en aceite, bien en agua. Pero sin duda el mercado todavía no estaba preparado para las particularidades de estos materiales.

Ventajas adicionales del cromo entre los elementos de aleación para aceros PM, son su bajo precio comparado con el níquel y su buena reciclabilidad comparado con el cobre. Este tipo de aleaciones pueden introducirse directamente como chatarra en la industria convencional del acero [20, 21].



**Figura 10.** Engranaje fabricado vía pulvimetalúrgica.

En 1994, en el marco de un Proyecto Brite-Euram (V Programa Marco de la UE), comienzan a trabajar conjuntamente centros de investigación, productores de componentes, y de polvos [22] desarrollando un estudio sobre nuevas aleaciones libres de níquel para la fabricación de engranajes (Figura 10). De este trabajo, una de las principales conclusiones fue que en función de la recuperación elástica en la eyección del compacto en verde, y de la estabilidad dimensional, las nuevas aleaciones podían reemplazar a las que contienen níquel sin tener que sustituir equipos o maquinaria. Además, desde el punto de vista económico las nuevas aleaciones ofrecen un ahorro del 20% para producciones en masa con respecto a las que contienen níquel.

También en 1994, bajo un Proyecto COPENICUS de la UE [23], se estudiaron distintas adiciones de Mn, sinterizando en hidrógeno o atmósferas ricas en hidrógeno, en un rango de temperaturas de 1120-

1300°C. En [24] se ha investigado el comportamiento a fatiga de los aceros aleados con molibdeno sinterizado a alta temperatura y templados, como sustitutos en componentes a fatiga.

Höganäs AB (Suecia), en 1998, introduce el cromo como elemento de aleación en el mercado PM por medio del polvo prealeado con 3Cr-0.5Mo, llamado comercialmente **Astaloy CrM**, el cual ofrece una ventajosa relación precio/prestaciones [25]. Este material se presenta como alternativa del existente aleado por difusión Fe-Cu-Ni-Mo.

Dentro de este marco se sitúa la creación en Diciembre de 1998 de la **Cátedra Höganäs** un Proyecto educativo y de investigación. Este Consorcio fue creado entre tres Universidades Europeas (como centros de investigación) - la *Universidad Carlos III*, la *Technische Universität Wien* y la *Università degli Studi di Trento*- junto con la compañía Höganäs A.B. (que proporciona la financiación económica, materias primas y soporte tecnológico). El principal objetivo es desarrollar un conocimiento profundo de las propiedades específicas del polvo de hierro con bajo contenido en cromo y molibdeno (Astaloy CrM), así como optimizar los parámetros de su procesado.

### *1.2.1 Aceros de baja aleación aleados con elementos de elevada afinidad por el oxígeno.*

Los aceros pulvimetalúrgicos con elementos de aleación de baja afinidad por el oxígeno (como el cobre, molibdeno, níquel, fósforo) satisfacen ampliamente los requisitos de propiedades mecánicas, y además combinando adecuadamente sus contenidos con el contenido en carbono, se pueden obtener muy buenas tolerancias dimensionales.

Sin embargo, son caros, pueden resultar difíciles de reciclar (como el cobre), o tener otras desventajas asociadas (como el níquel y su manipulación).

Elementos de aleación como el cromo o el manganeso, y en menor medida el silicio, tienen un poderoso efecto en la templabilidad de los aceros, así como en el aumento de las propiedades mecánicas por efecto del endurecimiento por solución sólida. Estos elementos son tradicionalmente utilizados en la metalurgia convencional a pesar de su elevada afinidad por el oxígeno y son también baratos. Para conseguir una sinterización exitosa es necesario tener en cuenta aspectos como la presión parcial de oxígeno, (véase 1.2.3.1 Atmósferas de sinterización, pág. 55).

### 1.2.1.1 Adiciones de Cromo

El estudio de las adiciones de cromo ocurre de forma paralela a las adiciones de Mn. En 1977 Salak y Dudrova [26] investigan adiciones de cromo entre un 2-5%. A pesar de la baja temperatura de sinterización, 1100°C en amoniaco disociado, consiguen aumentar la resistencia a tracción. La incompleta reducción de la capa de óxido presente en las partículas de ferrocromo a tan bajas temperaturas, inhibe la difusión de este elemento, impidiendo una buena homogeneización en la microestructura.

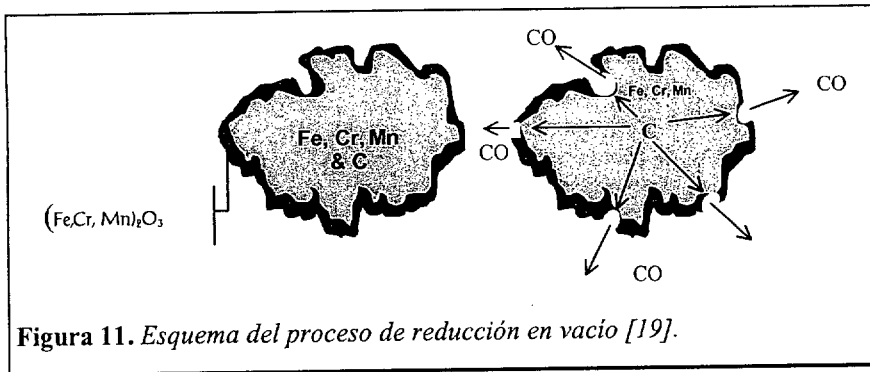
Si bien muchos de los resultados concluyentes para el manganeso pueden ser aplicables a la sinterización de aceros con cromo, hay que tener en cuenta que a diferencia del manganeso, la sinterización no tiene lugar en estado sólido-gas, con lo cual el transporte y la difusión en el compacto seguirán los mecanismos convencionales del estado sólido-sólido. Ello tendrá repercusiones en las microestructuras y propiedades finales (ver pag. 45).

Durante esta etapa, el cromo también se añade en forma de carburos  $C_3Cr_2$ , pero ello exige temperaturas de sinterización superiores a 1250°C y largos tiempos, que permitan una total disolución de los carburos en la austenita. Después de cinco horas de sinterización, la resistencia a tracción era equiparable a la obtenida cuando el Cr se incorpora como ferrocromo, aunque la homogenización de la microestructura fuera superior [20].

Cuando se comienzan a utilizar los polvos prealeados de Fe-Cr el principal problema que presentaban era el elevado contenido en oxígeno (>0,5%), incluso tras recocerlos en  $H_2$ . Ello requería temperaturas de sinterización elevadas, si bien la homogeneidad de las microestructuras era completa.

A mediados de los 80 diversos autores [27, 28, 19] comienzan a trabajar con polvos prealeados con bajos contenidos en cromo, bien atomizados en aceite o bien en agua.

Ichidate y Karasumo en [27 y 28], respectivamente, hacen un profundo análisis de las propiedades del polvo prealeado atomizado en aceite con diferentes composiciones, 1%Cr (4100S), 2%Cr (2CrMS) y 3% (3CRMVS) con contenidos en oxígeno muy bajos (<0,08%) favorecidos por el proceso de atomización en aceite. No sólo se caracteriza el comportamiento a fatiga o a desgaste, sino que también se evalúa el efecto de la nitruración y de la carburación, así como de los tratamientos térmicos de temple y revenido. Sinterizando a 1250°C consiguen resultados muy buenos, pero el proceso de obtención de los polvos es demasiado costoso. La atomización por agua reduciría notablemente el precio, pero el problema es cómo reducir



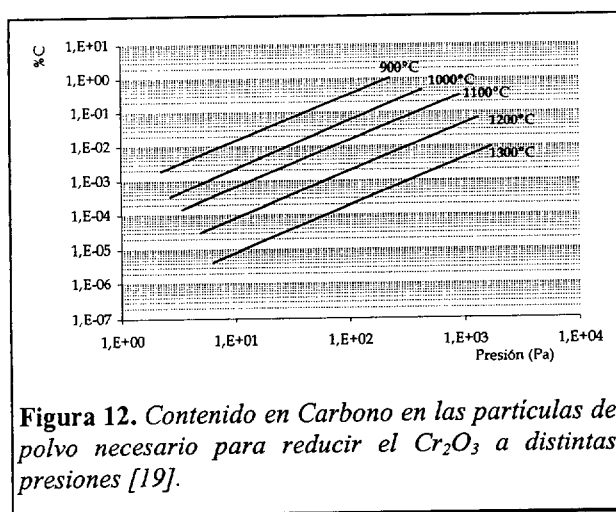
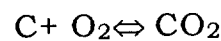
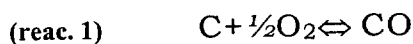
eficientemente la capa de óxido de cromo superficial que llevaría asociado el proceso, (véase Figura 11).

Los polvos prealeados son

convencionalmente recocidos en  $H_2$ , pero cuando contienen elementos como el Cr y el Mn, resulta muy complicado lograr un contenido en oxígeno  $<0,2\%$ . Buscando una alternativa al proceso de recocido tras atomización en agua "Kawasaki Steel Corp." por medio de Ogura *et al.* en [19], consiguen recocer satisfactoriamente polvos atomizados en agua del acero prealeado 4100 (0,66Mn-1,13Cr-0,27Mo) en vacío, utilizando carbono disuelto en los polvos (Figura 11). La viabilidad para reducir los óxidos de Cr y Mn depende de la temperatura del proceso y del contenido en carbono. Para ello calculan el contenido en carbono necesario para reducir el  $Cr_2O_3$  de la actividad del carbono disuelto en la austenita ( $a_c$ ) que equilibra una determinada presión parcial de oxígeno:

$$\text{<eq 1> } K_1 \sqrt{P_{O_2}} + K_2 P_{O_2} - P \cdot a_c = 0$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de las reacciones (reac. 1) y  $P$  es la presión de la atmósfera de recocido.



Puesto que  $a_c$  depende del contenido de carbono en la austenita y  $P_{O_2}$  es función de la temperatura, el contenido necesario de carbono capaz de reducir los polvos es función de la temperatura y de la presión tal y como muestran en la Figura 12.

Los principales problemas de este proceso de reducción es el control final en la cantidad de carbono, así como la reducción de la compresibilidad del polvo.

Ramana *et al.* En [29] estudian el sistema de aleación Fe-3Cr aleado por difusión con adiciones de 1%Mo y de grafito de hasta 0,9%C. La sinterización, la siguen realizando en hidrógeno a 1200°C.

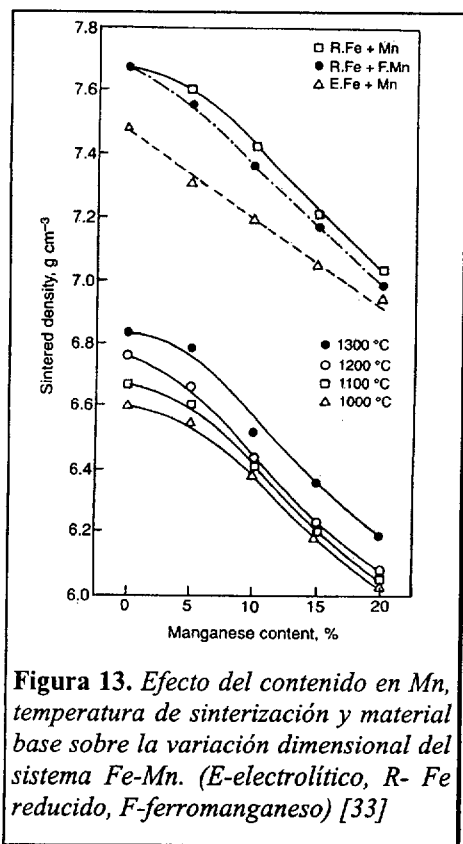


Sus resultados muestran como el molibdeno mejora la densificación y la dureza del material, permitiendo además tratamiento térmicos más favorables

En [30] Linqvist, realiza una extensa comparación de las propiedades del prealeado Astaloy CrM con respecto al ampliamente conocido Distaloy AE (polvo prealeado extendidamente utilizado en los años 70, Fe-2Cu-4Ni-0,5Mo). Comparados ambos sinterizados a 1120°C y en atmósfera industrial de 90N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>, las ventajas no se hacen evidentes, sin embargo cuando la temperatura de sinterización aumenta a 1250°C, estas son notables. La dispersión de resultados que tiene el Astaloy CrM es fruto de una atmósfera insuficientemente controlada. Concluye con el efecto crítico de las atmósferas de sinterización, realizando un estudio profundo de la influencia de los tipos de hornos y del flujo de la atmósfera.

El creciente interés actual por este elemento de aleación ha llevado al estudio de nuevas composiciones del polvo prealeado, así, Lewenhagen en [31] con el fin de hacer más accesible la sinterización del polvo prealeado estudia un polvo con un contenido de Fe-1,5Cr-0,2Mo demostrando alcanzar propiedades comparables a la de otros aceros con contenidos en cobre o incluso de un prealeado con cobre, níquel y molibdeno.

#### 1.2.1.2 Adiciones de Manganeso.



**Figura 13.** Efecto del contenido en Mn, temperatura de sinterización y material base sobre la variación dimensional del sistema Fe-Mn. (E-electrolítico, R- Fe reducido, F-ferromanganeso) [33]

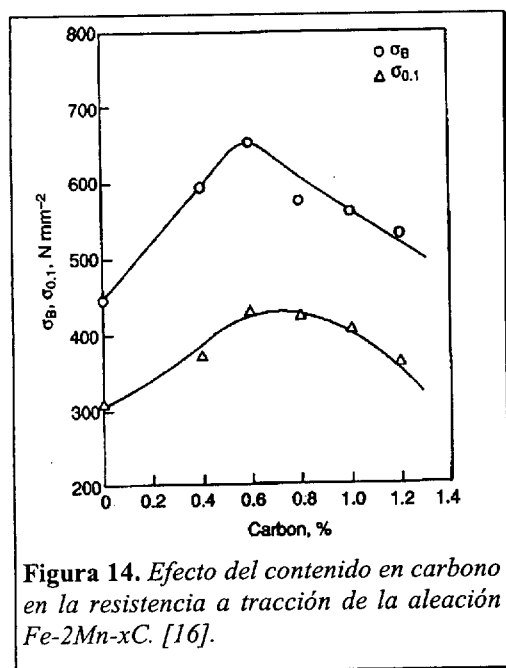
El Manganeso es el elemento de aleación más barato. Su interés en la industria PM surge alrededor de 1970 cuando debido a la escasez del Ni se intenta reemplazar este por Mn [32]. Aunque algunos resultados habían sido presentados a finales de los 60 principios de los 70 [15, 16] gracias a Zapf *et al.* es posible tener el principal estudio completo del sistema Fe-Mn (hasta un 8%) y del sistema Fe-Mn-C (con contenidos en carbono de hasta un 1,4 %, Figura 14) introduciendo el Mn como polvo electrolítico o como prealeado Fe-Mn. En este caso no encontró un marcado efecto de la temperatura de sinterización cuando esta se variaba de 1200°C a 1280°C. Si bien el tamaño de partícula (<5 µm) resultó fundamental, se supuso que una homogeneización más rápida podría conllevar una mayor contracción del sinterizado. Sin embargo, se encontró una

buena estabilidad dimensional para aleaciones con un 2-3-% de Mn añadido este como ferroaleación.

Aunque algunos trabajos están referidos al efecto de la sinterización del Mn, casi nada aparece sobre los mecanismos que operan. Wakabayashi *et al.* [33] estudiaron adiciones de Mn hasta un 20%, sinterizando en hidrógeno desde 1000 hasta 1300°C. Observaron que el tamaño de los sinterizados aumentaba conforme lo hacía el %Mn. Además, notaron que según aumentaba la temperatura de sinterización aumentaba la contracción de los compactos, siendo mucho más pronunciado por encima de los 1200°C (Figura 13). Asociado con un notable aumento de la porosidad contenidos superiores al 10% de Mn llevan a una disminución de la resistencia a tracción.

Salak sin duda es uno de los principales impulsores de los elementos de aleación con elevada afinidad por el oxígeno. En [34, 35] investiga el efecto de dos tipos de polvo de hierro en las propiedades de aceros sinterizados en amoníaco disociado, con un contenido de Mn de hasta 5,5%.

Salak propone que el manganeso sublima durante la sinterización, y su vapor se condensa principalmente en la superficie de las partículas y en la porosidad abierta, lo que contribuye al transporte de masa. Idea que sigue investigando, desarrollando y demostrando en sucesivos trabajos [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. El conocimiento de la sublimación (a 700°C), y finalmente, la evaporación del manganeso dio nuevas ideas para la sinterización de estos aceros. El manganeso en fase gaseosa impide la oxidación de las partículas durante la sinterización de aceros obtenidos por mezcla de polvos base. El manganeso en fase gaseosa depende de la temperatura y de las propiedades fisicoquímicas de las partículas portadoras de manganeso.



atomizado de hierro con ferromanganeso, evaluando las microestructuras de las muestras sinterizadas a 1100°C, muestra la distribución aleatoria que presenta las zonas ricas en manganeso, atribuyéndolo al transporte del manganeso como fase gaseosa. Sinterizando a mayores temperaturas, 1200°C, consigue que la capa dónde se ha producido la difusión aumente con el tiempo hasta conseguir una microestructura homogénea tras 60 min. Algo que sólo

puede explicarse si se asume que el manganeso se ha transmitido, vía gaseosa, por el compacto.

El proceso de sublimación del manganeso con la subsiguiente actividad de su vapor, se puede dividir en cuatro etapas que ocurren de forma simultánea. Primero el vapor generado cuyo volumen es considerablemente superior al volumen de los poros, llena la porosidad abierta y debido a la diferencia de presión, el vapor de manganeso expulsa a la atmósfera inicial fuera de los poros<sup>ii</sup>. Al principio puede tener lugar una reacción entre el oxígeno presente en la atmósfera inicial y el vapor de manganeso, formándose partículas sólidas de óxido. El segundo proceso es la condensación del vapor en la superficie de las partículas de hierro debido al gradiente de concentraciones entre el vapor y la superficie de la partícula. Este proceso continúa hasta que la sublimación de los portadores de manganeso se acaba. El tercer proceso es la difusión del manganeso desde la superficie de la partícula hasta el núcleo debido al gradiente de concentraciones más que a la migración por borde de grano [42]. El cuarto proceso, es la reacción del vapor de manganeso con el oxígeno de la atmósfera de sinterización que rodea al compacto. Es decir, la porosidad intercomunicada permite acceder al vapor de manganeso a la superficie exterior, y con ello secar la atmósfera que rodea al compacto. Al final de la sinterización se detectan unas pérdidas de manganeso entre el 10 y el 20%, pero no se detectan óxidos superficiales ni partículas de óxido en los análisis posteriores, todo ello les lleva pensar en el arrastre por parte del flujo de la atmósfera de ellos durante la sinterización.

Posteriormente, en 1981, Salak [43] estudia la influencia de las adiciones de Mo y de las variaciones de la presión de compactación. La presencia del vapor de Mn aumenta la actividad durante la sinterización incluso a bajas presiones de compactación (150 MPa). El Mo contribuye al aumento de las propiedades mecánicas. En [44] las mejoras de las propiedades se plantean en dos campos: en el sistema de aleación, o en la técnica de procesado. Por ello, discute el efecto de la adición de 1% Cu y las ventajas y limitaciones de la sinterización convencional frente a sinterización por inducción.

En el último trabajo de Salak en [45] investiga el efecto de las atmósferas de sinterización, desde H<sub>2</sub>, amoníaco disociado, hasta la mezcla del 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>. Pero sin duda, las consideraciones termodinámicas del sistema Mn-O son las que mejor explican el comportamiento de este elemento durante la sinterización. Las condiciones que se deben reunir, según el diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 21), se refieren a un estado de actividad 1, en un sistema real, la actividad del ferromanganeso es mucho menor.

---

<sup>ii</sup> Hay que tener en cuenta que el tiempo de sublimación del Manganeso, para, por ejemplo, una partícula de 15  $\mu\text{m}$  es a 1100°C de 0,01 s y a 1200°C de 0,001 s. Este fenómeno representa la activación del proceso de aleación por medio del vapor del elemento de aleación [41, 42, 45].

### 1.2.1.3 Adiciones de Manganeso y Cromo

Ambos elementos tienen una afinidad por el oxígeno similar, y las condiciones de sinterización que requieren son completamente análogas. Ha sido un sistema que se ha estudiado simultáneamente con el Mn [16]. Al principio se estudió el efecto del contenido en Cr para un nivel dado de Mn. Se obtuvo que, con el Cr, el efecto del Mn en la resistencia aumenta.

El problema fundamental con que se parte cuando se utilizan estos elementos, es la capa de óxido que recubre las partículas de estos. La difusión queda impedida en cierta manera, por esta barrera e impiden una buena homogenización. Este efecto se puede reducir introduciéndolos como ferroaleaciones. Si se parte de polvos prealeados, en [19] muestran como el recocido de reducción tras atomización es crítico para obtener buenos resultados.

Motooka *et al.* [46] estudiaron con profundidad el efecto del oxígeno en las propiedades finales sinterizando en distintas atmósferas: vacío,  $H_2$ , y amoniaco disociado. Sus resultados muestran cómo la resiliencia depende fuertemente del contenido en oxígeno de las probetas sinterizadas.

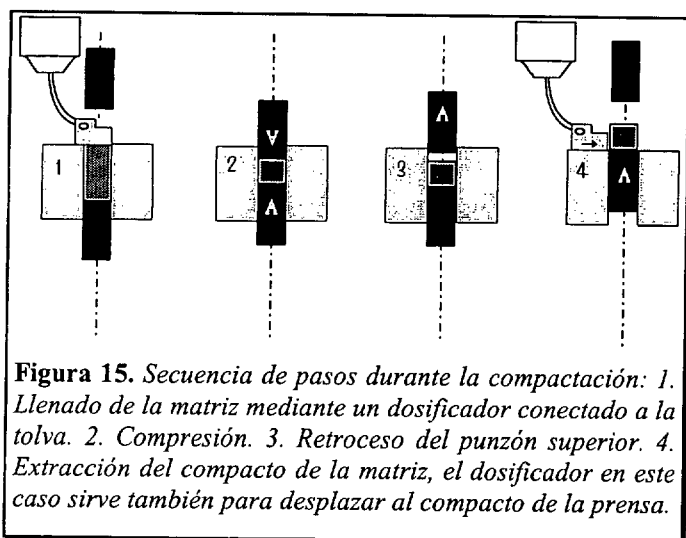
Tengzelius *et al.* [47, 48] seleccionan el sistema Fe-1Cr-1Mn-C sinterizando en  $N_2-5H_2$  a  $1250^\circ C$  y utilizan cajas cerradas con el fin de proteger al material frente a la oxidación. El Mn y el Cr se añaden como ferroaleaciones. La buena sinterización de los materiales, les permite comprobar cómo aumentan las propiedades mecánicas. Si bien desde el punto de vista de las tolerancias parece que las aleaciones que contienen sólo Cr son, en menor grado, dependientes del contenido en carbono combinado.

En 1992 "Kawasaki Steel Corporation" desarrolla el polvo prealeado Fe-1,1Cr-0,3Mn que, mezclado con un 0,9%C, ofrecía el mejor balance de propiedades sinterizado a  $1200^\circ C$ . Posteriormente introduce un prealeado Fe-1Cr-1Mo que mejora sustancialmente la compresibilidad de los ampliamente utilizados polvos prealeados con Ni [49].

### 1.2.2 Aspectos relativos a la compactación.

El conformado de probetas en la tecnología de polvos se puede realizar de diferentes maneras. La manera de aplicar la presión, la temperatura de los polvos o del proceso, determinarán las distintas técnicas. Se ha recogido los principales detalles de las empleadas en el desarrollo de la Tesis: compactación uniaxial en frío y compactación con los polvos precalentados ("warm compactaction").

### 1.2.2.1 Compactación uniaxial en frío



La compactación se ha realizado en matriz de doble acción, en la cual dos punzones ejercen la presión sobre los polvos. De esta manera se consigue una distribución de densidades mucho más homogénea, evitando que se produzcan tensiones residuales que pueden originar grietas al extraer las probetas de la matriz. Las etapas se describen en la Figura 15.

La capacidad de llenado de la matriz está limitada por la fluidez de los polvos [50]. La formación de bóvedas es la principal causa de un llenado insuficiente y uno de los mayores problemas que pueden aparecer en esta etapa. Para evitarlo se debe tener en cuenta la esbeltez de la pieza (en la práctica esta propiedad limita la longitud de la probeta, y la relación máxima de diámetro: longitud es de 1:3), la fricción del polvo dentro de la matriz, los cambios de sección, etc.

Durante la aplicación de presión las partículas se reapiilan, se deforman elásticamente primero y después de forma plástica, e incluso pueden llegar a romperse. En este punto, empiezan a formarse microsoldaduras entre las partículas que también, como consecuencia de la presión, se deforman elástica y plásticamente. A partir de este momento el conjunto de polvos empieza a comportarse como un conjunto único y se puede considerar que se ha obtenido un compacto en verde con cierta resistencia. Un inadecuado control de la presión propiciará la aparición de grietas y una posible rotura del compacto.

Hay que tener en cuenta que si la presión se está aplicando en una sola dirección, y como la transmisión entre las partículas no es uniforme, la presión en la masa de polvos decrece conforme aumenta la distancia al punzón, lo que lleva como resultado una distribución inhomogénea de densidades.

Durante la etapa de extracción del punzón superior existe el riesgo de rotura del compacto en verde. Al salir el punzón el balance de fuerzas en el interior de la matriz desaparece, y en el caso de componentes con diferentes espesores, la recuperación elástica producida desde el punzón más profundo es la más crítica.

La fase de extracción es la más peligrosa en lo que concierne a la integridad de la pieza, porque en formas complejas (es decir, que

tengan diferentes espesores en la dirección de compactación, obtenidos por uno o más punzones) se involucran procesos de fricción entre el compacto y las paredes de la matriz que junto con la recuperación elástica de la pieza puedan llevar a la rotura. Las matrices suelen ser ligeramente cónicas para que no se recupere bruscamente la deformación elástica al salir de ella.

De todo ello se desprende la importancia extrema que tiene el diseño de la matriz y de los punzones, así como su acabado superficial.

Al final de todo el proceso se obtiene un compacto en verde, poroso, cuya resistencia y densidad depende de la presión aplicada para la misma mezcla de polvos.

#### **1.2.2.2 Compactación uniaxial de polvos precalentados ("Warm compaction") [51]**

Los esfuerzos por mejorar la tecnología de la metalurgia de polvos han estado centrados en las maneras de realzar las propiedades mecánicas, y esto se puede conseguir básicamente de dos formas:

- ❑ Controlar y modificar la microestructura de las fases, y/o
- ❑ Controlar y modificar la microestructura de los polvos.

La compactación de polvos precalentados consigue producir cambios en la morfología de los poros de los productos sinterizados. Como consecuencia, se obtienen unos niveles de densidad mucho mayores y, al mismo tiempo, se mejora la distribución de la densidad, esto es, menor variación de densidad dentro de un mismo componente. Esto también conducirá a mejores tolerancias dimensionales y mayores resistencias. Además tiene la ventaja de poder mecanizar en verde la pieza, con el subsiguiente e importante ahorro de herramientas y tiempo lo cual se traduce en un ahorro de costes.

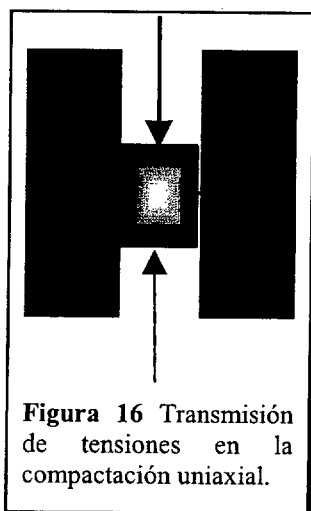
Conviene señalar que el primer trabajo presentado a este respecto data de 1994 [52]. Es en 1995 cuando durante el congreso PM<sup>2</sup>TEC'95 en Vancouver hay un gran número de trabajos que muestran las ventajas de la técnica. Al principio se detectaron efectos positivos en la compresibilidad, reducción de problemas durante la eyección de la probeta, mejora de las propiedades mecánicas, etc.

El proceso de compactación de polvos precalentados utiliza los mismos equipos que la compactación tradicional, sólo hay que incorporar elementos que calienten al utillaje y a los polvos entre 100-150°C. Los límites de la temperatura para trabajar mediante este sistema están definidos por la actual tecnología. Por encima de 150°C comienza a descomponerse el lubricante, y los polvos de hierro se

oxidan con más rapidez. Por debajo de 100°C no se consigue el suficiente efecto en la compactación.

En este caso el movimiento de la matriz es diferente: el punzón superior no se levanta hasta que la pieza ha salido de la matriz para evitar fisuras y deformaciones en la probeta. Este tipo de compactación requiere lubricantes específicos, generalmente bajo patente, que sustituyen a los estearatos y ceras, que son ineficaces al no mantener unas buenas propiedades de fluidez en los polvos pre-calentados, volviendo pegajosas las mezclas. Los lubricantes para esta técnica deberán mantenerse en estado sólido a la temperatura de trabajo (entorno a los 130-150°C).

#### a. Presión radial. [53]



El modelo que explica el aumento en densidad y, más aún, la mejora de su distribución, está centrado en la producción de esfuerzos axiales y radiales durante la compactación uniaxial (Figura 16). Cuando estamos compactando tenemos que tener en cuenta que estamos introduciendo una distribución de tensiones internas fruto del comportamiento de los polvos. Cuando un pistón de un cilindro ejerce una presión sobre el líquido en el interior de un cilindro, la presión aplicada en la dirección axial se transforma en presión radial sobre las paredes del fluido. Cuando en lugar de un líquido son polvos metálicos, sólo una parte de la presión aplicada se transforma en presión radial.

La relación entre estas presiones depende del medio en el que se opere:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = 1 \text{ para líquidos (ley de Pascal),}$$

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = 0 \text{ para sólidos rígidos.}$$

Pero para un metal en forma de polvo, el comportamiento es intermedio, de ahí que  $0 < \frac{\sigma_r}{\sigma_a} < 1$ .

Long en 1960 [54] desarrolló un modelo sencillo que explicaba la relación de la presión radial y axial sobre un "cubo" de metal (asimilando al compacto) dentro de una cavidad rígida (la matriz). Considerando que  $E$  es el módulo de Young del cubo de material compactado dentro de una matriz, y  $\nu$  su coeficiente de Poisson, el cambio de longitud derivado de la acción externa de la presión, viene definido por:

$$<eq\ 2> \quad \varepsilon_r = \frac{1}{E}(\sigma_r - \nu\sigma_r - \nu\sigma_a)$$

Pero al encontrarse confinado en una cavidad definida por la matriz,  $\varepsilon_r$  deberá ser cero, por lo tanto, despejando de <eq 2> se obtiene que la relación entre la tensión radial axial es en condiciones elásticas:

$$<eq\ 3> \quad \frac{\sigma_r}{\sigma_a} = \frac{\nu}{1-\nu}$$

En régimen plástico, para un material denso, se tiene que  $\nu = 0,5$  mientras que en régimen elástico para un acero  $\nu = 0,296$ . Esto significa que para un polvo de hierro base como primera aproximación se puede tomar que:

$$0,2 \leq \nu \leq 0,4,$$

así, el ratio entre la presión radial y la axial variará entre:

$$<eq\ 4> \quad 0.25 < \frac{\sigma_r}{\sigma_a} < 0.67$$

De acuerdo con el círculo de Mohr, las tensiones de cizalla máximas son:

$$<eq\ 5> \quad \tau_{\max} = \frac{(\sigma_a - \sigma_r)}{(1-\nu)}$$

Conforme aumenta la tensión axial, aumenta  $\tau$  hasta que supere el límite elástico, de manera que si  $\tau_0 = \frac{\sigma_0}{2}$ , la condición será  $\tau_{\max} \geq \frac{\sigma_0}{2}$ . De ello se deduce que el comportamiento plástico del material comenzará cuando  $(\sigma_r = \sigma_a - \sigma_0)$ .

Cuando la tensión axial se libera,  $\tau_{\max}$  cae y en el material las tensiones se liberan de acuerdo con:

$$<eq\ 6> \quad \sigma_r = \frac{\sigma_a \cdot \nu}{(1-\nu)} + kte$$

Llega un punto en el que la tensión radial supera la axial con lo que la condición de deformación plástica será <eq 7>:

$$<eq\ 7> \quad (\sigma_r - \sigma_a) \geq \sigma_0.$$

Todo ello supone que existe un ciclo de histéresis en las cargas, de manea que después de que el punzón deje de actuar (no existan



tensiones axiales) el material continúa bajo tensiones de compresión radiales ( $\sigma_r = \sigma_o$ ). A este respecto, el modelo de Long proporciona una explicación posible del efecto de recuperación elástica que ocurre cuando el compacto se extrae de la matriz.

En la compactación de polvos precalentados se ha observado que la tensión radial durante la compactación es siempre más alta que en la compactación en frío, por lo que la recuperación elástica será superior. Por el contrario, al ser menor la tensión radial al comienzo de la eyección la fuerza necesaria para sacar la pieza de la matriz será menor.

De todo ello se desprende que las matrices deben ser cuidadosamente diseñadas para aguantar mayores tensiones radiales que producen mayores recuperaciones elásticas, y con ello se aumenta la posibilidad de formación de grietas.

### b. Influencia de la temperatura en la plasticidad.

La presión que los polvos ejercen sobre las paredes de la matriz, cuando estos se encuentran bajo un esfuerzo axial, es inversamente proporcional al límite elástico de los polvos. Cuanto menor sea el límite elástico de los polvos, menor es la presión que ejercen sobre las paredes. Por ello, densidades mayores y más homogéneas se alcanzarán con más facilidad cuando se aplique la presión a temperatura elevada dónde el límite elástico del metal es más bajo que a temperatura ambiente [55]. Una disminución de la velocidad de

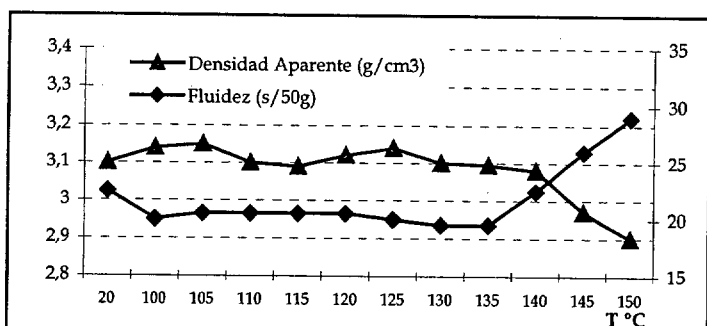


Figura 17. Influencia de la temperatura en la densidad aparente y la fluidez en una mezcla de polvo prealeado con 0.6%C y 0.6% de lubricante en mezcla [51].

deformación también contribuye al aumento de la deformación plástica. Trabajos expuestos en [56] muestran como para un acero 2,25%Cr-1,0%Mo a 150°C el límite elástico es 550 MPa.

Para poder obtener tolerancias estrechas y una elevada productividad, es necesario que la mezcla posea la misma densidad aparente y la misma fluidez que cuando se encuentra a temperatura ambiente. En la Figura 17 se puede observar como ambos parámetros permanecen estables hasta temperaturas del orden de los 135°C, por encima la densidad aparente disminuye y el polvo fluye más lentamente, por lo que las propiedades de llenado son peores.

### **1.2.3 Aspectos relativos a la etapa de sinterización**

La definición sobre el término de sinterización que la norma ISO [57] dice: "Tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior de la del punto de fusión del constituyente mayoritario, con el propósito de aumentar su resistencia mediante la unión de las partículas".

Las teorías sobre qué es lo que ocurre exactamente han sido objeto de innumerables conferencias, artículos y debates. Sin llegar a profundizar con tanta exhaustividad, durante la sinterización la difusión atómica suelda y hace crecer las uniones físicas, cuellos, creadas en la consolidación del compacto.

Para investigar el comportamiento del material durante la sinterización, las técnicas de análisis térmico, constituyen una poderosa herramienta para registrar las transformaciones fase y reacciones químicas que pueden existir durante ciclos térmicos a temperatura elevada (ver anexo 1, apartado Análisis térmico).

La peculiaridad de las partículas de Astaloy CrM tiene su origen en su película superficial de óxido, el cual es más estable, y está más fuertemente adherida al metal que en el caso de simple polvo de hierro o por ejemplo de un polvo prealeado con Mo. Es decir, se puede sospechar que la reducción de estos óxidos ocurra de manera parcial o que sólo se produzca a elevadas temperaturas. Más aun, el polvo aleado con cromo permanece sensible a la oxidación durante la sinterización, esto implica que los requisitos de la calidad de las atmósferas deben ser muy estrictos y el contenido en gases oxidantes debe ser mucho más bajo que en el caso de aceros PM convencionales. Los problemas de oxidación se pueden también evitar utilizando atmósferas altamente reductoras, como es el caso de amoniaco disociado desecado o  $H_2$  puro. Sin embargo estas atmósferas no se emplean habitualmente en las industrias PM. Por otro lado las atmósferas basadas en mezclas de hidrocarburos (por ejemplo endogas), tienen un elevado potencial de oxígeno, por lo que no están recomendadas para sinterizar este tipo de aceros.

#### **1.2.3.1 Atmósferas de sinterización**

En el proceso de sinterización de los materiales férreos, las atmósferas de sinterización cumplen tres funciones principales [58]:

- 1°. Volatilización del lubricante al final de la entrada de la pieza en el horno. Si no se efectúa correctamente puede causar variaciones en la resistencia de la pieza, depósitos en el horno y residuos en la pieza, grietas en las probetas, etc.
- 2°. Prevención frente a la oxidación de las piezas.

### 3°. Reducción de las capas de óxido en la superficie y dentro de las partículas de polvo.

Por ello, es necesario remarcar que los principales problemas durante la sinterización están relacionados con efectos de la atmósfera. Estos pueden agruparse en:

- ❑ Eliminación incompleta del lubricante. La eliminación parcial puede conllevar la incorporación de vapores a la atmósfera presentes a temperaturas elevadas. Además puede tener su efecto sobre propiedades mecánicas, puesto que puede dar lugar a una mayor dispersión de resultados de la resistencia a tracción, así como a su disminución. Creación de carbonilla superficial, microgrietas, etc.
- ❑ Control pobre sobre el potencial de carbono. Cabe distinguir entre el carbono añadido a la mezcla y el carbono combinado en la pieza sinterizada. Su variación tiene su consecuencia en las propiedades mecánicas.
- ❑ Oxidación. Fruto de la oxidación superficial, las propiedades finales disminuyen.

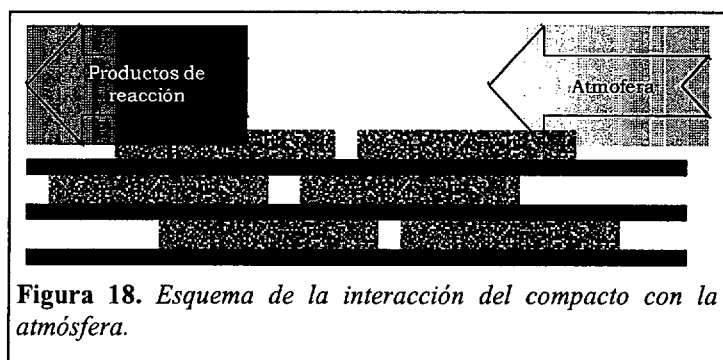


Figura 18. Esquema de la interacción del compacto con la atmósfera.

La atmósfera de sinterización puede tener importantes efectos en la sinterización y la evolución de las microestructuras (Figura 18). Dos fenómenos influyen: primero la solubilidad del gas cuando este queda atrapado en poros

cerrados en la etapa final de sinterización; y segundo, las reacciones químicas que pueden tener sobre el compacto en verde [32].

Así, las atmósferas de sinterización se pueden clasificar en función de su influencia en el producto sinterizado (Figura 19).

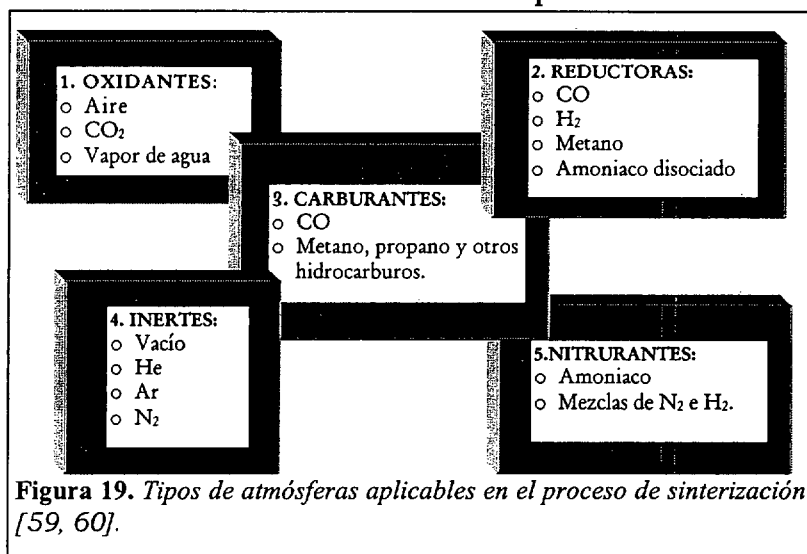


Figura 19. Tipos de atmósferas aplicables en el proceso de sinterización [59, 60].

Las atmósferas reductoras son las que más se emplean con materiales férreos. El H<sub>2</sub> resulta muy caro y peligroso, para este fin se emplea como sustituto el amoníaco disociado, que también tiene un alto poder reductor, si bien es descarburante

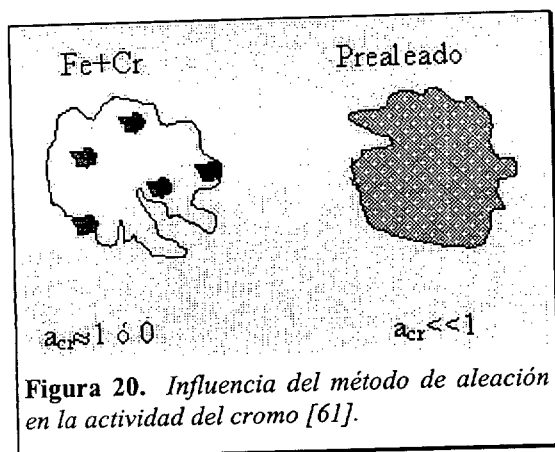
y deflagrante, pero no tóxico. Su fuerte acción reductora es favorable en la eliminación de óxidos remanentes que puedan estar presentes en los polvos comerciales. Además es más fácil de manejar y altamente recomendable para pequeñas producciones.

Para grandes escalas de producción de piezas de la misma composición, se utilizan atmósferas de gas endotérmicas (por ejemplo:  $40\text{H}_2+6\text{CO}+\text{CH}_4+39\text{N}_2$ ), por su bajo coste. El peligro radica en que suelen ser extremadamente tóxicas.

A pesar de que en atmósfera de amoniaco disociado se consigue una exitosa sinterización del Astaloy CrM, con la utilización de la atmósfera de sinterización  $90\text{N}_2-10\text{H}_2$  (mezclas que se encuentra ampliamente implantadas en la industria), se pretende adecuar el máximo número de hornos industriales para la correcta sinterización de este material.

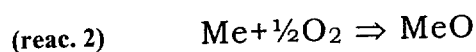
#### a. Efecto de la presión parcial de oxígeno

Con el fin de obtener un apropiado ciclo de sinterización la atmósfera debe reunir ciertas características con respecto al material. La capacidad que la atmósfera de sinterización tiene de proteger al material frente a la oxidación depende de varios factores, como la composición del gas, elementos de aleación y temperatura.



Hay que especificar el estado de los elementos de aleación puesto que también influye sobre las propiedades que debe reunir la atmósfera. Bajo este punto de vista, es más favorable un prealeado que el polvo elemental, puesto que se disminuye la actividad de los elementos afines por el oxígeno, (Figura 20).

La reacción entre un metal y el oxígeno se describe como:



El sentido de la reacción lo determina la presión parcial de oxígeno ( $P_{\text{O}_2}$ ) (una elevada presión parcial implica que la reacción se desplaza hacia la derecha, lo que conlleva la oxidación del metal).

Cuando la cantidad neta de oxígeno transferido, para una temperatura dada, es igual en ambos sentidos, la  $P_{\text{O}_2}$  es igual a la presión de equilibrio. Además de la temperatura, la presión de equilibrio también depende de la actividad del metal (por definición,

para un metal puro=1, si se encuentra en un prealeado como minoritario, su actividad es <1). Una actividad baja es beneficiosa desde el punto de vista de la oxidación, en el caso del Astaloy CrM la actividad del Cr  $\approx 0,02$  [61].

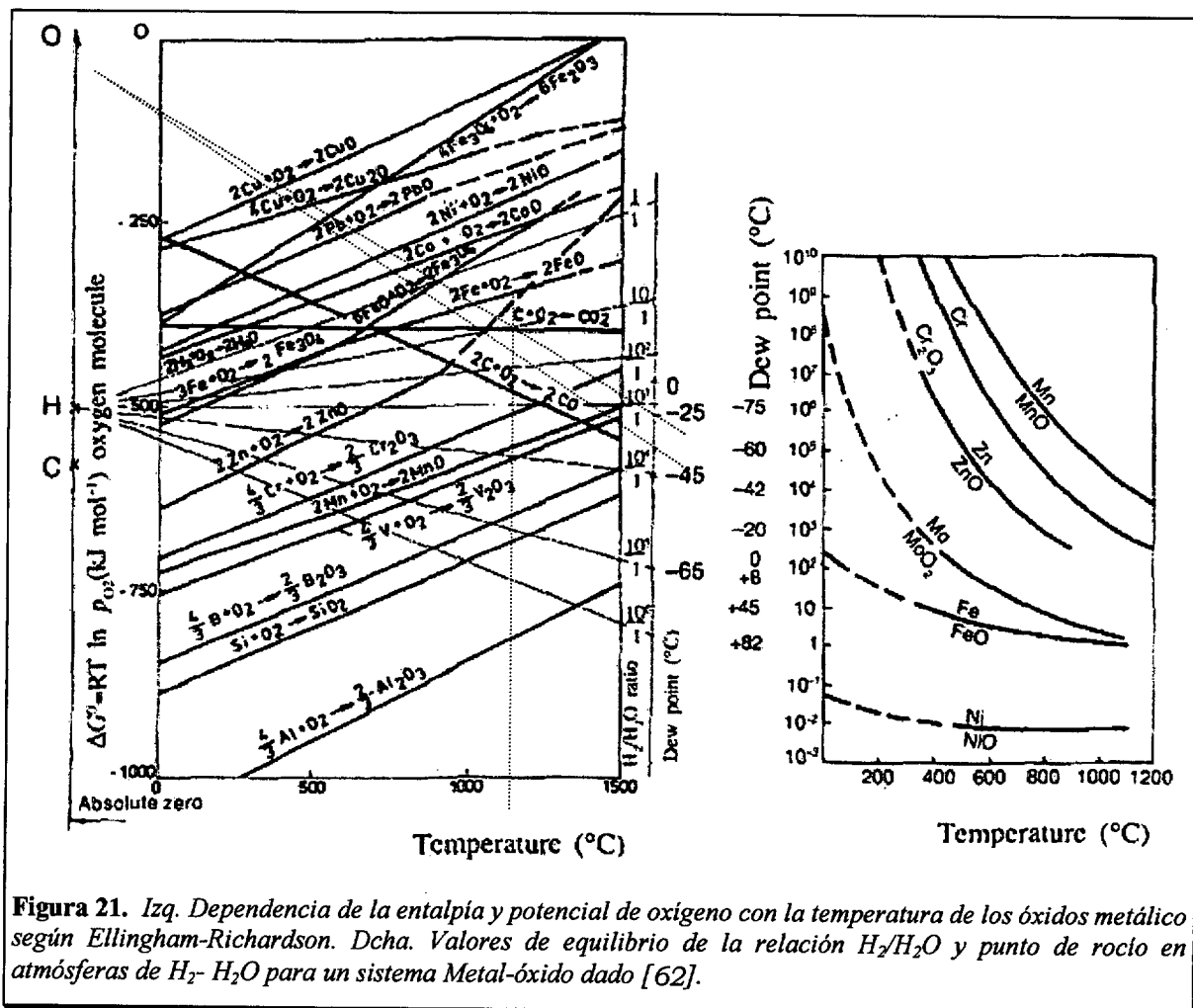


Figura 21. Izq. Dependencia de la entalpía y potencial de oxígeno con la temperatura de los óxidos metálico según Ellingham-Richardson. Dcha. Valores de equilibrio de la relación  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  y punto de rocío en atmósferas de  $\text{H}_2$ -  $\text{H}_2\text{O}$  para un sistema Metal-óxido dado [62].

La susceptibilidad de un elemento por el oxígeno se indica como el cambio en entalpía de formación del óxido ( $\Delta G$ ), el cual indica cómo se oxidan los materiales. Asumiendo que tanto el metal como los óxidos se encuentran presentes como fases sólidas, la energía libre varía como:

((reac. 3)

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln P_{O_2}$$

La dependencia de esta con la temperatura se muestra en la Figura 21. Esta dependencia se utiliza para calcular a una temperatura dada, para un metal específico, la presión parcial de oxígeno a la cual está en equilibrio con su óxido. Para impedir la oxidación, los valores durante la sinterización deberán ser menores.

Pero hay procesos oxidativos que no sólo tienen lugar a la temperatura de sinterización, sino durante el calentamiento y

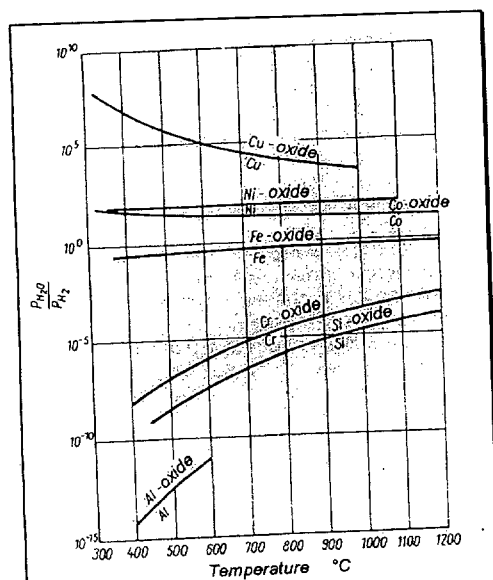


Figura 22. Curvas de equilibrio para la oxidación de metales en atmósferas con humedad [63].

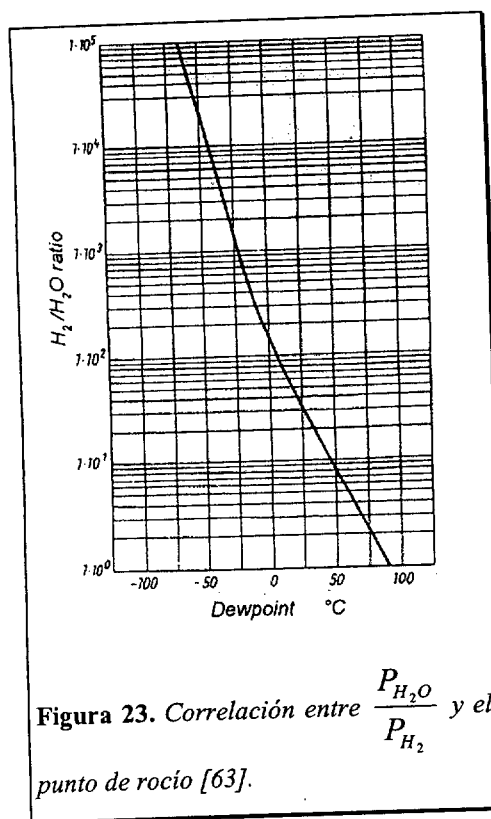


Figura 23. Correlación entre  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  y el punto de rocío [63].

enfriamiento. Por ello los valores de la presión parcial de oxígeno deben controlarse durante todo el proceso. Si además se requiere la reducción de óxidos presentes en el material, los valores de la presión parcial de oxígeno deben ser menores que los del equilibrio.

Otra causa de oxidación es la humedad que puede existir en las atmósferas de los hornos. Por ejemplo, la humedad del hidrógeno gas a una determinada temperatura, tiene una presión parcial de oxígeno que se determina con la relación  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  (Figura

22). Para el caso del hierro a 400°C un valor en la relación de 0,1 es suficiente para que se oxide. En cambio a temperaturas superiores este nivel de humedad no afecta. Estas puntualizaciones han de ser tenidas en cuenta para las etapas de calentamiento y enfriamiento de las piezas en el proceso de sinterización [63].

Normalmente en la industria, el contenido en vapor de agua de una atmósfera con mezclas de  $H_2$ - $H_2O$  se determina por medio del punto de rocío ("dew point"<sup>iii</sup>) De acuerdo con la Figura 22) a una temperatura dada, un metal se puede oxidar si el ratio entre presiones parciales  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  es de  $10^4$  (10000 partes de

$H_2$  por una de  $H_2O$ ) lo cual es equivalente a un punto de rocío de -40°C (temperatura a la cual se condensaría la primera gota, Figura 23). En este ejemplo, sin embargo si el punto de rocío está por debajo de -40°C, no tendría

lugar ningún tipo de oxidación, y se podrían reducir los óxidos metálicos presentes. En la práctica esto significa que la velocidad de

<sup>iii</sup> El concepto de punto de rocío refleja la cantidad de agua que el gas contiene. Tan pronto como la temperatura es menor que la del punto de rocío, comienza la condensación de gotas de agua. La importancia de esta temperatura en pulvimetalurgia radica en el hecho de tener una marcada influencia en el efecto carburante o descarburante de la atmósfera [4].

circulación del hidrógeno debe ser lo suficiente alta, como para evitar enriquecimientos locales de agua en la zona de calentamiento.

Con el fin de obtener resultados fiables, durante la sinterización, el flujo de gas debe ser constante, esto es, no debe variar la composición del gas en la superficie de las probetas.

Para conseguir una disolución máxima, se debe tener también en cuenta las actividades de los elementos así como su difusividad en el hierro. Para homogeneizar una microestructura o acelerar la sinterización, puede resultar útil además, la presencia de una fase líquida.

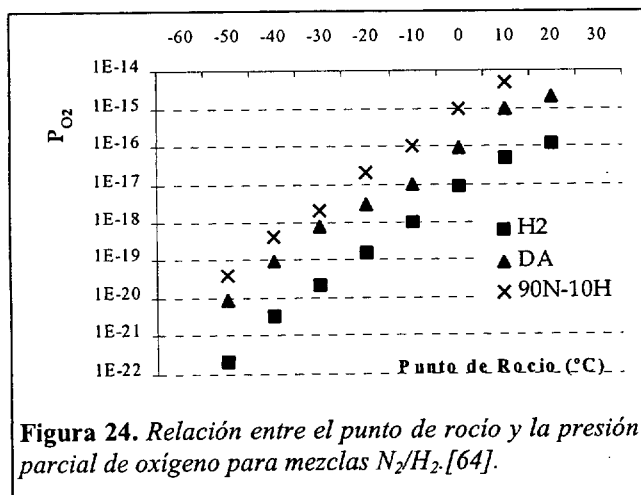


Figura 24. Relación entre el punto de rocío y la presión parcial de oxígeno para mezclas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. [64].

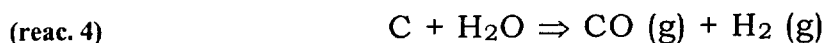
J. Arvidsson en [64] realiza un completo estudio del control sobre la atmósfera de durante el ciclo de sinterizado. En la Figura 24 se muestra como valores constantes de puntos de rocío para diferentes mezclas de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> equivalen a diferentes presiones parciales de oxígeno, parámetro que decide la

oxidación-reducción del material.

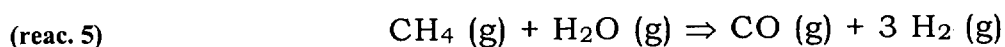
### b. Potencial de carbono

Además de evitar la oxidación, en materiales sinterizados resulta fundamental mantener el contenido en carbono (es decir, %Cañadido ≈ %C<sub>combinado</sub>). Preferentemente la atmósfera con respecto al contenido en carbono debe permanecer neutral.

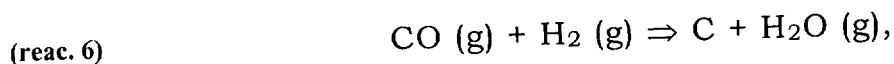
El riesgo de carburizaciones o descarburizaciones incontroladas debe ser minimizado reduciendo al máximo la cantidad de H<sub>2</sub>O que está presente siempre en la atmósfera. Puesto que el potencial de carbono es cero en mezclas de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, este tipo de atmósferas tendrán siempre asociadas una descarburación. La reacción dominante en este proceso viene dada por donde la presión parcial de H<sub>2</sub>O controla el nivel de descarburación:



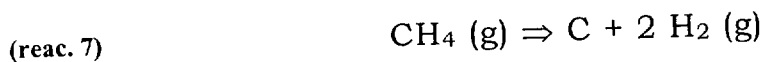
Donde C denota el carbono combinado en el compacto. Con el fin de mantener un cierto potencial de carbono se suelen incluir a las mezclas metano, que puede favorecer las siguientes reacciones:



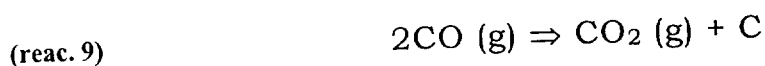
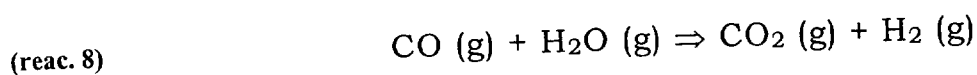
los cuales reaccionan en:



Donde C indica el carbono combinado en la matriz de hierro. Cuando el punto de rocío es muy bajo, el efecto carburante de la atmósfera está causado principalmente por la reacción:

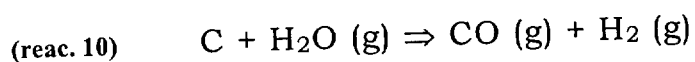


Reacciones adicionales que deben considerarse son:



En relación con la descarburación, normalmente la (reac. 7) se excluye dado su baja velocidad de reacción. La (reac. 9) tiene lugar de forma muy limitada en atmósferas  $\text{N}_2$ -  $\text{H}_2$  - $\text{CH}_4$  mientras que la (reac. 6) en sentido inverso es dominante para descarburación en atmósferas análogas.

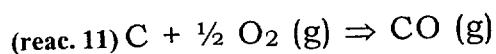
Para controlar el potencial de carbono se puede medir la presión parcial de CO, deduciéndolo de la (reac. 6) como sigue:



Y la actividad del carbono  $a_c$

$$a_c = \frac{K_1 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Siendo  $K_1$  la constante de equilibrio. Combinando las reacciones 2 y 6:



$$\text{Y } a_c = \frac{K_2 \cdot P_{\text{CO}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

Donde  $K_2$  es la constante de equilibrio.



Si se asume que la (reac. 6) está en equilibrio a una temperatura razonablemente elevada, se puede medir  $P_{O_2}$  y  $P_{CO}$  a bajas temperaturas y calcular la actividad del carbono a 1120°C. Puesto que para este tipo de atmósferas la actividad del carbono no depende de la temperatura, este se puede calcular una vez calculado el valor de  $K_2$  [64].

### *b.1 Influencia de los elementos de aleación*

En aceros sin elementos de aleación existe una correlación entre la actividad del carbono en la atmósfera y la actividad de x% de carbono en el acero. Sin embargo, para aceros aleados se tiene que tener en cuenta la interacción entre estos y el carbono. En [65] discuten este efecto y se aplica la fórmula de Gunnarssons para evaluar este efecto:

$$\text{Log } \frac{C_p}{C} = 0,055(\%Si) - 0,013(\%Mn) - 0,040(\%Cr) + 0,014(\%Ni) - 0,013(\%Mo)$$

Donde  $C_p$  es el potencial de carbono para el sistema binario equivalente de Fe-C, y  $C$  es el contenido en carbono de la aleación.

Para el caso del Astaloy CrM con 0,4% de carbono  $\frac{C_p}{C} = 0,75$  lo que necesitaría una actividad de carbono de 0,3%.

### **1.2.3.2 Sinterización a elevada temperatura**

En los trabajos de Sanderow [66], asegura que la sinterización a altas temperaturas permite obtener, en aceros pulvimetalúrgicos, un nivel de propiedades comparable a los procesos de producción más caros. Una nueva aleación férrea que pueda ser sinterizada a altas temperaturas se aprovechará del nivel excelente de propiedades para aplicaciones de alto rendimiento.

Siempre que se pretenda una optimización de las propiedades de los materiales PM hay que pensar en cómo minimizar la porosidad. Uno de los parámetros que últimamente ofrece ventajas es el correcto uso de la sinterización a alta temperatura. Las ventajas, aunque dependen del material, comprenden desde minimizar el riesgo de absorción de  $N_2$ , y de ahí la reducción del riesgo de formación de nitruros durante el enfriamiento, como fomentar la reducción de óxidos que inhiban la formación de los contactos entre las partículas.

A temperaturas relativamente altas, una mayor velocidad de difusión en el estado sólido significa que los contactos entre partículas aumentarán más rápidamente. Además, será más rápida la transición de una estructura de poros angulares a poros más esféricos, lo que se

verá ayudado por la vaporización y deposición localizada en los poros. Todas estas contribuciones mejoran la densificación del material [67].

Cuando un sistema multicomponente se sinteriza a altas temperaturas, la mejora de la interdifusión de los elementos facilita la obtención de microestructuras más homogéneas y más limpias de impurezas.

Algunas de las razones esgrimidas por Macec en [68], van desde la mejora en las propiedades mecánicas y a fatiga entre un 20 y un 30% y el aumento de la resistencia a la corrosión. Además subraya la mejora en la sinterización de aceros con elementos de aleación ávidos por el oxígeno.

Piotrowski *et al.* [69], estudian el efecto sobre la porosidad y la microestructura del sistema Fe-Mo NiCu sinterizándolo a 1280°C. Los poros se hacen más grandes y redondos y la distribución de los elementos de aleación es mucho más homogénea consiguiéndose con ello un efecto más pronunciado de endurecimiento por solución.

#### *1.2.4 Tratamientos térmicos y termoquímicos*

Con la etapa de sinterización se podría dar por finalizado el proceso de obtención de las piezas. El producto puede llegar a tener la forma y propiedades específicas, pero en algunos casos, por requerimientos en su aplicación final, se debe recurrir a operaciones secundarias o de acabado. El principal objetivo de los tratamientos secundarios es establecer una especial mejora de la porosidad, densificar completamente las piezas sujetas a unos requisitos específicos, u optimizar sus propiedades mecánicas.

Pueden afectar al volumen entero o a la superficie. Sin embargo, llevan asociados cambios dimensionales y distorsiones, generalmente pequeñas en el caso de piezas sinterizadas comparadas con los aceros de forja.

##### *1.2.4.1 Tratamientos térmicos*

El objetivo del temple es conseguir, mediante un enfriamiento lo suficientemente rápido, una microestructura homogénea que proporcione un aumento de resistencia y dureza del material inicial. En el caso de los aceros estos deben ser austenizados y enfriados rápidamente atendiendo a los diagramas TTT. Por ello, y dependiendo de la severidad de temple las microestructuras finales varían, pudiéndose obtener bainitas o más frecuentemente estructuras martensíticas [70].

Las principales consideraciones que sobre el temple de materiales pulvimetalúrgicos deben hacerse están relacionadas con su porosidad. Aunque se sigue el mismo proceso convencional de temple, las piezas no deben sumergirse en medios de enfriamientos que sean potencialmente corrosivos –sales, salmueras, agua- debido a la dificultad de su eliminación en la porosidad abierta. La austenización se debe realizar en atmósferas gaseosas protectoras (vacío, mezclas de  $N_2-H_2$ , incorporar adiciones de metano que compensen la descarburación) enfriando en aceite o utilizando gas a presión. Estas restricciones pueden no ser aplicadas a piezas que tengan una elevada densidad ( $>7,2 \text{ g/cm}^3$ ), o que hayan sido infiltradas.

Varias son las ventajas de utilizar gas a presión como medio de temple. Este método al sustituir el aceite como medio de enfriamiento, supone un proceso más limpio y se evita tener que eliminar los restos de aceite en las piezas tras el tratamiento. Además, el temple en gas cuenta con otras ventajas recogidas en la Tabla I.

Tabla I. Comparación entre el temple en aceite y el temple en gas. Parámetros óptimos [71].

Parámetros	Aceite	Gas
Severidad	✓	
Uniformidad de temple		✓
Control del tratamiento		✓
Reproducibilidad	Equivalente	
Control de la distorsión		✓
Residuos del Tratamiento		✓
Oxidación superficial		✓
Estabilidad de temple		✓
Mantenimiento y Servicio		✓
Seguridad		✓
Inversión de capital	✓	
Costes de operación		✓

En particular los aceros de baja aleación resultan idóneos para este tipo de tratamientos debido al efecto sobre las curvas TTT de los elementos de aleación, y especialmente el molibdeno y el cromo.

El proceso de revenido busca un balance óptimo entre la resistencia, la tenacidad y ductilidad del material, altamente reducidas tras el temple.

Durante el revenido de un acero martensítico, la martensita tiende a transformarse en la estructura de equilibrio de ferrita + cementita. Este tratamiento siempre se efectúa a temperaturas menores de la temperatura crítica  $A_{c1}$  y con enfriamientos a velocidades adecuadas a la composición y tenacidad final. A mayores temperaturas de revenido, más cercana estará la martensita de

revertir en esa mezcla de ferrita y cementita: como consecuencia, las propiedades mecánicas se verán afectadas disminuyendo la resistencia y dureza pero aumentando la ductilidad y tenacidad, además se aumenta el tamaño de grano y permite asegurar la estabilidad dimensional. Por ello, de la elección de una correcta temperatura de revenido dependerá la optimización de sus propiedades.

Las principales variables que en este tratamiento pueden introducir modificaciones en la microestructura y en las propiedades son:

- ✦ La temperatura de revenido.
- ✦ Tiempo de revenido.
- ✦ Velocidad de enfriamiento.
- ✦ Composición del acero.

Aunque las propiedades a tracción no se ven afectadas por la velocidad de enfriamiento, la tenacidad (medida en un ensayo de impacto) puede disminuir si el acero se enfría lentamente entre el rango de temperaturas de  $[575, 375]$  °C, especialmente en aceros que contienen elementos carburígenos, debido a fenómenos de fragilización previamente expuestos [70, 72].

#### **1.2.4.2 Tratamientos termoquímicos**

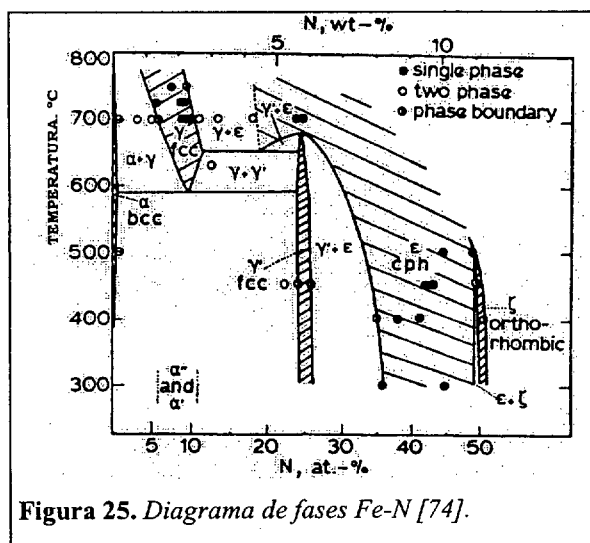
Variaciones de composición en la superficie de las probetas al ser sometidas a ciclos térmicos en atmósferas específicas, permiten mejorar las propiedades superficiales.

En el caso de la nitruración por plasma y el tratamiento al vapor, los cambios dimensionales son limitados en comparación con los tratamientos de endurecimiento tradicionales, y además se reducen riesgos de alabeos por las bajas temperaturas a las que se desarrollan los procesos [73].

##### **a. Nitruración**

La nitruración es un tratamiento térmico de endurecimiento superficial de las aleaciones férreas, que introduce nitrógeno en la superficie del material [74, 75, 58]. Este proceso está indicado para aceros con un contenido medio en carbono y que contienen elementos formadores de nitruros, como el cromo, aluminio, vanadio y molibdeno. La dureza de la capa nitrurada es función de la naturaleza y cantidad de elementos aleantes formadores de nitruros, mientras que la profundidad disminuye al aumentar el contenido de aquellos.

Las piezas sinterizadas pueden ser nitruradas en un baño de sales alcalinas, en gas o por plasma. Existen distintos tipos de nitruración atendiendo al proceso utilizado: líquida, gaseosa, iónica o plasma nitruración, implantación de iones, nitruración por rayo iónico y técnicas de lecho fluidizado [76].



**Figura 25.** Diagrama de fases Fe-N [74].

Los tipos de fases que se pueden formar dependen de la concentración de nitrógeno de acuerdo con el diagrama de fases. Bajas concentraciones de nitrógeno forman la fase  $\alpha''$ ,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , que precipita en forma coherente en la ferrita. Mayores concentraciones de nitrógeno producen  $\gamma'$  o  $\text{Fe}_4\text{N}$ , una fase muy frágil que se aprecia como una capa blanca. Y aún mayores concentraciones, producen la fase  $\epsilon$  que combinada con el carbono,

tiene un comportamiento tribológico óptimo, (Figura 25).

El espesor de la zona compuesta y de la zona de difusión se incrementan de forma exponencial a una temperatura dada aumentando el tiempo del proceso [77].

En materiales sinterizados es fundamental el papel de la porosidad interconectada así como la cantidad de poros. Una característica típica del proceso de nitruración por gas es que aumenta la dureza de la matriz en relación con la densidad de la pieza y la cantidad de amoníaco en la atmósfera. Así, piezas de la misma composición y menor porosidad, pueden alcanzar, mayores durezas que piezas similares más densas. La formación de fase  $\epsilon$  incluso dentro de los poros, y en el propio material base, puede llevar a una fragilización severa del material. Por ello, la densidad de los materiales debe ser correctamente elegida para evitar una formación indeseable de fase  $\epsilon$ .

### *a.1 Nitruración por plasma.*

Probablemente, de entre los procesos de nitruración, este el más apropiado para piezas pulvimetalúrgicas [4].

En este proceso, se produce un plasma compuesto por electrones e iones de nitrógeno entre dos electrodos, en una cámara a vacío que contiene una baja presión de nitrógeno. Los iones positivos de nitrógeno bombardean la superficie de las piezas de acero (que actúa como cátodo), calentándolas a una temperatura que varía entre 470-

570°C, limpiando la superficie (puesto que por colisión se eliminan átomos de esta), y depositando nitrógeno activo.

De esta manera el nitrógeno se introduce como nitrógeno elemental con la subsiguiente difusión en el material. La capa final tiene un espesor de 0,8-0,4 mm; en este caso es necesario tener en cuenta el efecto de la porosidad interconectada en la formación de los nitruros de hierro (capa blanca) y en la zona de difusión.

Este proceso mejora el control de la composición y uniformidad de la capa nitrurada, con una alta estabilidad dimensional. Además, gracias a la elevada dureza superficial, permite alcanzar altas resistencias al desgaste. La dureza de la capa depende de la composición química del material y del contenido en carbono.

Una desventaja del proceso es el ciclo tan largo que conlleva (de 4 a 24 h) y por ello es más caro.

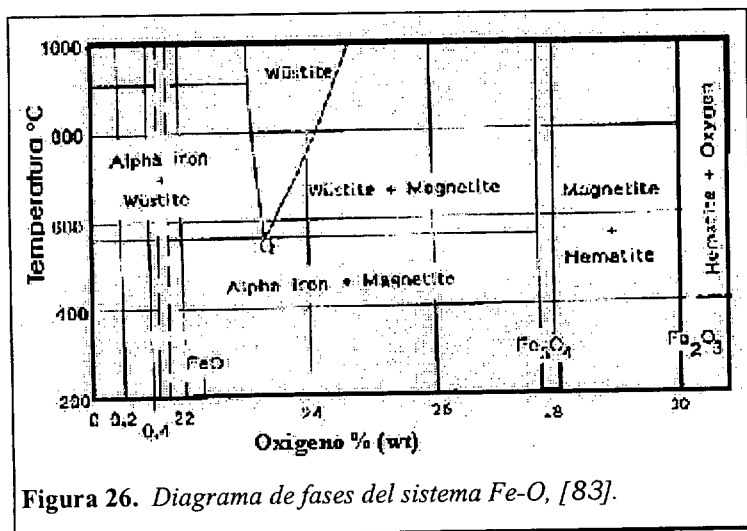
### **b. Tratamiento al vapor** [63, 78, 79, 80]

La oxidación al vapor es el proceso superficial más difundido para materiales sinterizados con el fin de conseguir mejorar algunas propiedades mecánicas, (aumento de dureza y de la resistencia a compresión, mientras que disminuye el alargamiento) y la resistencia a corrosión, (la magnetita es un óxido tipo espinela,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con pocos defectos reticulares debido a su compacidad, por ello tiene un buen comportamiento en corrosión seca). Además permite sellar la pieza contra aire y frente a líquidos a presión, este último factor tiene especial importancia en las piezas del pistón-válvula de los amortiguadores. La importancia de la capa de óxido en los aceros sometidos a deslizamiento en seco ya fue reconocida por Bisson *et al.* [81], resaltando el efecto positivo del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el nocivo del  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Es un tratamiento que puede realizarse en la actualidad, en continuo, (es menos caro que en mufla y forma un óxido de mayor calidad, no forma hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y además se consigue una alta reproducibilidad del espesor de la capa y alta productividad), a 500-550 °C durante 1,5 ó 2 horas, siempre a temperaturas <570°C para evitar la formación de la wustita ó  $\text{FeO}$  [58,82] .

#### ***b.1 Indicaciones termodinámicas***

El proceso pretende proporcionar una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la superficie y en los poros del acero sinterizado. El espesor de la capa está entre 6 y 10  $\mu\text{m}$ , y la oxidación interior de los poros depende de la densidad, del tipo de polvo de hierro (reducido o atomizado), y de la temperatura, composición de la atmósfera oxidante (el acero se puede oxidar en tres atmósferas vapor,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ) y del tiempo del

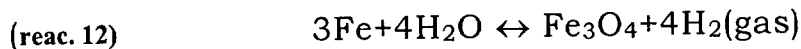


tratamiento. Los óxidos se forman predominantemente en una zona unos milímetros por debajo de la superficie exterior.

El FeO no es estable por debajo de 570°C (Figura 26) y se descompone en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe. Por ello las proporciones de ambos óxidos en una estructura sobrecalentada dependen

del grado de enfriamiento (cuanto mayor haya sido, aparecerá más FeO retenido).

La reacción de oxidación que debe seguirse durante el tratamiento es:



Pueden darse además, dos reacciones que interfieran si la temperatura y la atmósfera no son correctas. La primera a temperaturas menores de 100°C: el agua líquida puede reaccionar con el Fe y formar el hidróxido 2Fe(OH)<sub>3</sub>, que puede descomponerse y formar la hematita. Y la segunda ocurre si el aire está presente por encima de los 315°C, pues se favorece una reacción de competencia que conduce a la formación del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto ocurre por la formación de grupos OH<sup>-</sup>, desde las moléculas de agua, que reaccionan con el Fe para dar el hidróxido que posteriormente reacciona y da el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sin embargo si el horno se purga de aire por encima de 315°C, el vapor no forma grupos OH sino que se descompone en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y el oxígeno disponible reacciona con el hierro para formar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Todo ello se explica porque la (reac. 12) está regulada por la relación entre la presión parcial de agua y la de hidrógeno:

$$<eq 8> \quad K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Comparando los resultados de Violi [84] y Beiss [85] (Figura 27) se comprueba este efecto. Así, en presencia de vapor de agua, la magnetita se forma si la  $P_{H_2}$  es 10<sup>-5</sup> o incluso menor.

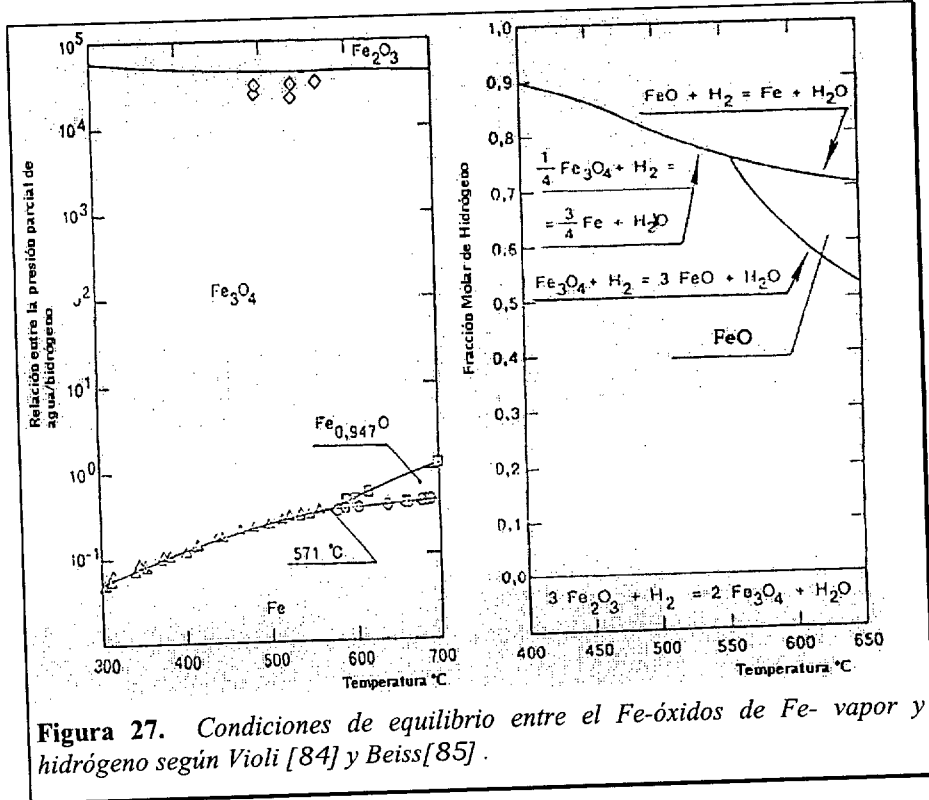


Figura 27. Condiciones de equilibrio entre el Fe-óxidos de Fe- vapor y hidrógeno según Violi [84] y Beiss[85] .

b.2 Variación de las propiedades [86]

Se producen cambios en el peso, en la porosidad y en la densidad de los materiales tratados. Ello conllevará variaciones en la dureza, y en el comportamiento a tracción, (la deformación suele disminuir), en el comportamiento frente al desgaste. Debido a la oclusión de la porosidad intercomunicada y a la adherencia de la capa de óxido formada, mejora la resistencia a corrosión.

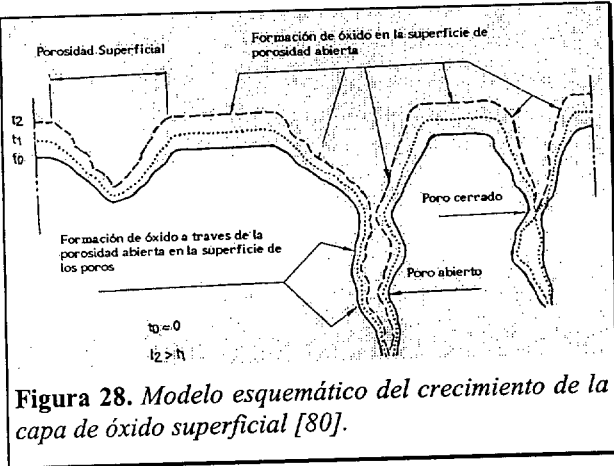


Figura 28. Modelo esquemático del crecimiento de la capa de óxido superficial [80].

La porosidad superficial juega un papel muy importante en la variación de la porosidad, que al irse cerrando, hace que no toda la porosidad abierta inicial sea efectiva en el tratamiento. Por ello es muy importante considerar la forma de la pieza para este tratamiento.

Considerando el volumen de la pieza, el incremento de peso se

podría expresar como:

<eq 9>

$$\Delta P = kte \cdot S \cdot \varepsilon = kte \cdot S \cdot \left(1 - \frac{\rho_{sin t}}{\rho_{metal}}\right)$$



Siendo  $\epsilon$  la porosidad.

Hay que tener en cuenta tres aspectos fundamentales en el crecimiento de la capa de óxido:

1. La oxidación de la superficie interior de los poros gracias a la porosidad abierta.
2. La oxidación de las superficies exteriores de los poros a través de sus salidas.
3. Oxidación de la superficie metálica de los poros. Una vez que la porosidad ha sido cerrada o se aumenta la penetración de la capa, el oxígeno se queda atrapado dentro de los poros hasta que se agota la reacción.

Todo ello contribuirá a una densificación más o menos marcada de la superficie de las piezas, adherencia de la capa, y como consecuencia, influirá en las propiedades mecánicas finales de la pieza.

## Referencias.

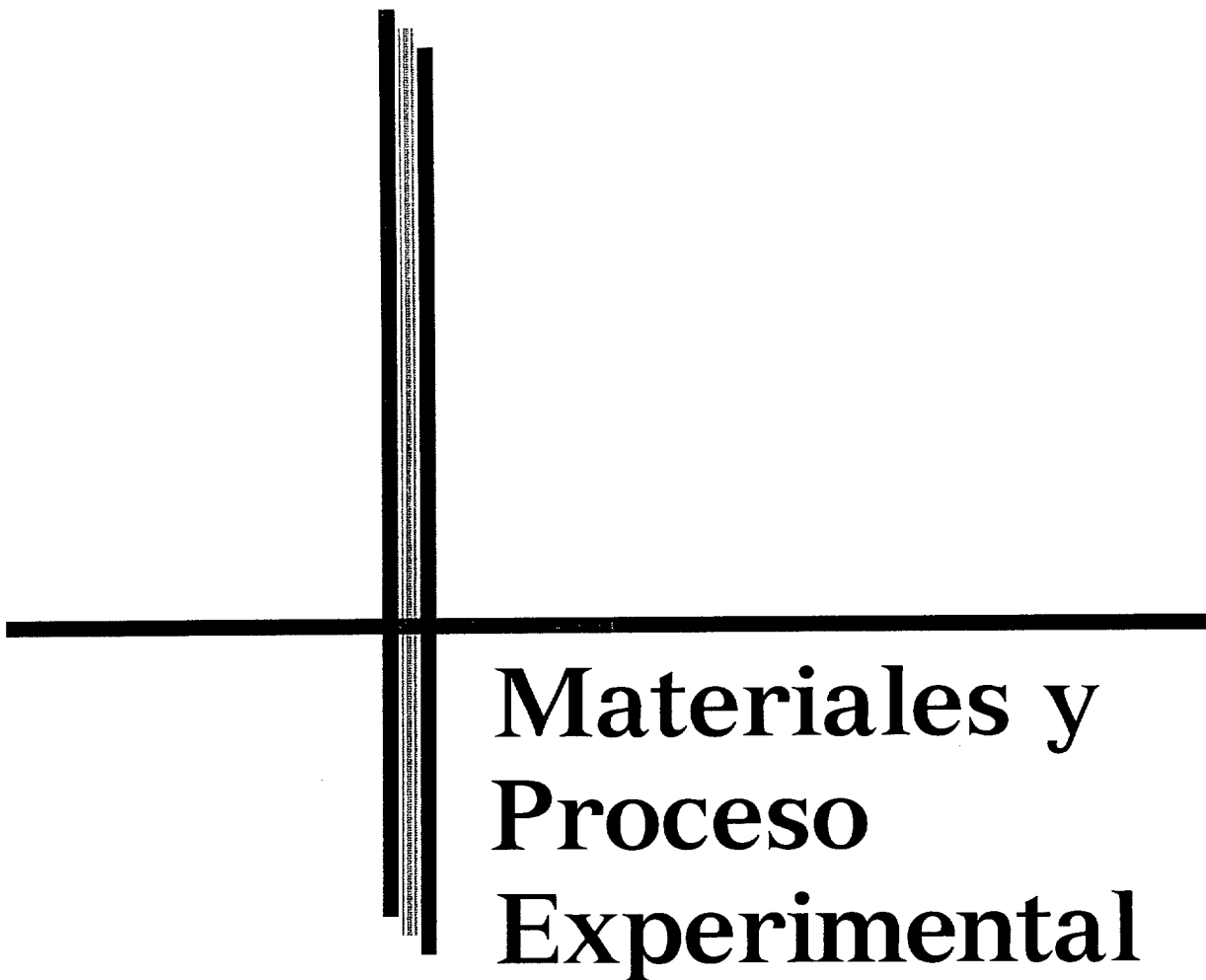
- 1 Joseph M. Capus. "A Global Survey of Production, Applications and Markets 1992-2001". Metal powder 1993. Pp:17-21. Pp:40-41
- 2 T. Kimura, Metal Powder Report 1986, 41(1). p:58
- 3 Johnson-PK. "PM on the rebound" International Journal Of Powder Metallurgy, 1993 Vol 29, Iss 2, pp171-175
- 4 "Powder Metallurgy. Materials, Processes and applications". CD product of the European Commission's Leonardo Da Vinci Programme. EPMA 2000.
- 5 Edward Arnold. "Fundamentals Principles of Powder Metallurgy"Publishers LTD. 1960. Pp: 3-8.
- Gordon Dowson. 6 "Powder Metallurgy: The process and its products". 1990. p:19-45
- 7 Höganäs Handbook for Sintered Components, "Material and Powder Properties". Vol 1. 1997.
- 8 LEG. Cambronero, M. Campos, JM Ruiz-Román, JM Ruiz Prieto. "Aceros Sinterizados Tratados al vapor para la fabricación de componentes de amortiguadores bi-tubo". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol 39. No 3, 2000. Pp: 293-294.
- 9 EC Directive 67/548/EEC (Clasificación, etiquetado como sustancia peligrosa)
- 10 EC Directive 88/379/EEC (Clasificación y etiquetado de preparación peligrosa)
- 11 Smith. "Structure and properties of Engineering Alloys".4th Ed. Chapter 4.
- 12 P. L. Mangonon. "The principles of Materials Selection for Engineering Design". 1999. Chapter 12.
- 13 F. Meratray, "High carbon Manganese Austenitic Steels". Int. Manganese Institute. 1995.
- 14 Treatise on PM, "Sintered Alloy Steel" 1950, Vol II, pp: 378 - 407 1950
- G. Greetham, A. Reid. 15 "The development of vacuum sintered steels". Powder Metallurgy, 1969. Vol 12 No 23, pp: 79-106
- 16 G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal. "Effect of additional alloying elements on the properties of sintered Mn steels" Powder Metallurgy, 1975. Vol 18 No 35, pp: 214-234
- 17 "M. Ichidate et al, Sintering of Oil Atomized Low Alloy Steel Powder". Horizons of Powder Metallurgy, 1986, Part I, Pp:57-60.
- 18 I. Karasuno et al. "Some properties of Oil Atomized Low Alloy Steel containing Chromium". Horizons of Powder Metallurgy, 1986, Part I, Pp:53-56
- 19 K. Ogura. "Cr and Mn Containing Low Oxygen Steel Powder Produced by water- atomisation and vacuum annealing". Metal Powder Report, 1987, Vol42, N°4.
- 20 A. Salak. "Development Trends in Ferrous Powder Metallurgy". Proc. Int. Conf. Deformation and Fracture in Structural PM Materials. 1996. Stara Lesna. IMR.SAS Kosice. Vol 1.Pp:209-227.
- 21 K. Dollmeier, E. Ernst, D.Gonia, M.Holl, J. Wahnschaffe. "Mechanical Properties of Newly developed environmental safe high-Strength PM Steels. A comparison to conventional Ni-

- containing steels for mass production". Proc. Int. Conf. Deformation and Fracture in Structural PM Materials. 1996. Stara Lesna. IMR.SAS Kosice. Vol 1. Pp:229-241.
- 22 C.M. Sonsino, J. Wahnschaffe, J.A. Blas, J.F Mignot, U. Ensgstrom, et all. "Nickel –free strength steels for mass production", 1998 PM World Congress. Special Interest Seminar, Quality and Eco Management &Related Topics.
- 23 A. Cias, S.C. Mitchell, A. Wronski. "Processing, Microstructure and Properties of PM 0.6%C Manganese Steels". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998 Vol 3, pp: 179-184
- 24 Rainer Link. "Modern Pre-alloyed PM Steels and Advanced Process Technology". Proceedings of 1998 PM World Congress. Vol. Microstructure. Pp: 596-606.
- 25 " Expanding opportunities with Chromium", Metal Powder Report, March, 1999. Pp:22-24
- 26 E. Dudrova, A. Salak. "Metallic Materials with high mechanical and physical properties". House of Tecnoligy Bratslava, 1977. Vol 2. Pp: 106
- 27 M. Ichidate et al, "Sintering of Oil Atomised Low Alloy Steel Powder". Horizons of Powder Metallurgy, 1986, Part I, Pp:57-60.
- 28 I. Karasuno et al. "Some properties of Oil Atomized Low Alloy Steel containing Chromium".Horizons of Powder Metallurgy, 1986, Part I, Pp:53-56
- 29 S.V.V. Ramana, G.S. Upadhyaya, M.L. Vaidya. "Microstructures and Properties of Sintered Low Alloy Chromium Steels with Molybdenum Addition". Pract. Met. 1987. Vol 24, Pp: 105-118
- 30 B. Lindqvist. . "Chromium alloyed Steels – A new Powder Generation". Proc. of Euro PM'01, Nice. 2001. Vol I, Pp:13-21
- 31 J. Lewenhagen. "Chromium Steel Powders for Components" Procc. 3rd International Latin American Conference on Powder Technology, Brazil, November 2001.
- 32 G. S. Upadhyaya. "Sintered Metallic and Ceramic Materials. Preparation, properties and applications". 2000
- 33 S. Wakabayashi, Y. Morika, and T. Watanabe. "Sintered Manganese". Report of the Casting Research Laboratory, Waseda University Japan. 1965. N° 16, Pp:11.
- 34 A. Salak. "Structure of Manganese Alloyed sintered Steels. I. Base powder atomised iron". Parktische-Metallographie. June 1980, vol.17, N°.6; p.273-80.
- 35 A. Salak. "Structure of Manganese Alloyed sintered Steels. II. Base powder Hametag iron." Parktische-Metallographie. 1980. Vol 17, n° 8, Aug.. Pp:390-396.
- 36 A. Salak "Sintered manganese steels. I. Effect of structure of initial iron powders upon mechanical properties". Powder Metallurgy International. 1980. Vol 12, N° 1., Pp: 28-31.
- 37 A. Salak "Structure of manganese alloyed sintered steels. I. Base powder atomised iron" Praktische-Metallographie. June 1980, vol.17, N°.6; p.273-80

- 38 A. Salak "Structure of manganese alloyed sintered steels. II. Base powder Hametag iron" *Praktische-Metallographie*. 1980 Aug. vol.17, N° 8; p.390-6.
- 39 Salak. "Sublimation and condensation of manganese vapours". *Parktische Metallographie.*, 1985. Vol 22. N° 1. Pp: 26-33
40. A. Salak. " Manganese vapor-protection of premixed manganese steels against oxidation during sintering". *Powder Metallurgy International*. 1986. Vol. 18. N° 4. Pp: 266-70
- 41 A. Salak. "Diffusion induced grain boundary migration in alloying iron powder with manganese vapours". *Metallic Materials*. 1989. Vol 27. N° 2. Pp: 159-170.
- 42 A. Salak. "Activating alloying of Fe-Mn Powder systems by manganese vapour during sintering". *Science of Sintering*. 1989. Vol. 21. N° 3. Pp: 145-154.
- 43 A. Salak. "Effect of Compacting Pressure and 0,5% Mo on properties of Sintered iron powder and Manganese Steels". *Powder Metallurgy*. 1981. Vol 24. N° 2. Pp: 64-69
- 44 A. Salak, G. Leitner, W. Hermel. "Properties of Induction-sintered Fe-Mn-C and Fe-Mn-Cu-C steel in the sintered and forged states". *Powder Metallurgy International*. 1981. Vol 13. N° 1. Pp: 21-4-45
- 45 A. Salak, M. Selecka, R. Bures. "Manganese in Ferrous Powder Metallurgy". *Powder Metallurgy Progress*, 2002, Vol. 1, N°1, Pp: 41-58.
- 46 N. Mootoka, N Kuroishi, A. Hara and F. Furukawa. *Metal Powder Report*, Nov. 1963. Pp: 629.
- 47 J. Tengzelius, C-A. Blände, G. Wastenson. "High Strength Sintered Steels Containing Chromium and Manganese". *SAE International Congress*, Detroit. 1981
- 48 J. Tengzelius, S-E Grek and C-A Blände. "Limitations and possibilities in the utilization of Cr and Mn as alloying elements in high strength sintered steels". 1981. *International PM Conference*, Washintong D.C.
- 49 Narashimhan, "Recents advances in Ferrous PM." *K.S Corporate. Advances Performance Materials*, 1996, V 3 No 1 Jan .
- 50 Enrico Mosca, "Powder Metallurgy: Criteria for design and inspection". 1984. p:17-18.
- 51 Höganäs Handbook for Sintered Components, "Warm Compaction", Vol 4. 1998
- 52 U. Engström. *Proc. Powder Metallurgy World Congress*, Paris, June, EMPA, Pp: 57-64.
- 53 G.F. Bocchini. "Warm Compaction of Metals powders: why it works, why it requires a sophisticated engineering approach". *Powder Metallurgy*. 1999. Vol 42, N°2. Pp: 171-180
- 54 W.M. Long. *Powder Metallurgy*, 1960. Vol.3. N° 6. Pp: 73-86.
- 55 G.E. Dieter. "Mechanical Metallurgy" 3rd Edition. 1988.
- 56 American Society for Metals, " Metals Handbook: Properties and selection: iron, steels and high performance alloys". ASM. 10th Ed. 1990. Vol 1, Pp: 627.
- 57 ISO 5755:2001. *Sintered metals materials: Specifications*.
- 58 Andrej Sálak, "Ferrous Powder Metallurgy". 1995. Cambridge International Science Publishing.

- 59 "Höganäs Iron Powder Handbook". 1957.
- 60 F. Tümmeler, R. Oberacher. "Introduction to Powder Metallurgy. Sintering Atmospheres and Equipment" 1993. Pp: 241-251.
- 61 Höganäs Customers Report, "Processing and Properties of Astaloy CrM", 1998. Chapter 3
- 62 L.S. Darken, R.W. Gurry. "Physical chemistry of Metals", 1953.
- 63 W. Schatt. K-P. Wieters. "Powder Metallurgy. Processing and materials". 1997.
- 64 J. Arvidsson. "On-Line measuring of Sintering Atmospheres". Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998, Vol.2, Pp:253-260
- 65 T. Holm, "Synthetic heat treating atmospheres". Advances Materials & Processes, 1989, Vol 10.
- 66 P. K. Johnson. "PM on the rebound". The International Powder Metallurgy, 1993, Vol 29, N°2. Pp:171-175
- 67 Chaman Lall. "Principles and applications of High Temperature sintering". Reviews in Particulate Materials. 1993. Vol 1. Pp: 75-105.
- 68 V. Macec. "Trends in Sintering at High Temperature of the Iron Powder Parts". Proc. Of Int. Conference on Powder Metallurgy. 1996. Rumania. Pp: 395-398.
- 69 A. Piotrowski, G. Biallas. "Influence of sintering temperature on pore morphology, microstructure, and fatigue behaviour of MoNiCu alloyed sintered steels". Powder Metallurgy, 1998, Vol41, N°2. Pp:109-114.
- 70 "Heat Treating" ASM Handbook, Vol. 4. 1991
- 71 P. Minarski, F. Preisser, W. R. Zenker. "Quenching Steel parts in 20-Bar Helium" Heat Treating Progress. April, 2000. Pp: H23-H25.
- 72 ASM Int. "Heat Treater's Guide. Practices and Procedures for iron and Steels". 2nd Edition. 1995.
- 73 M. Rosso, M. Drozda. "Dimensional Changes Caused By Nitriding of Sintered Steels Parts". International Conference on Powder Metallurgy, 1996, Cluj-Napoca, Romania. Pp: 621-626.
- 74 G. Krauss. "Steels: Heat Treatment and Processing Principles". ASM International. 1989. Pp: 305-310.
- 75 Höganäs Handbook for Sintered Components, "Design and Mechanical Properties". Vol 3. 1997. Pp: 10-5:10-23.
- 76 JA Bas, C. Molins. "Nitriding applied to PM parts" Proceedings of the Int. Conf. On PM PM'86, Dusseldorf, Germany.
- 77 G. Husnain. "How to improve plasma nitrocarburizing". Advances Materials & Processes. 1995. Pp: 48AA-48CC.
- 78 Horizons of Powder metallurgy. "Study of the oxide layers obtained by steam treatment on iron sintered to different densities". Part I, p:385.
- 79 Modern developments in Powder Metallurgy, "Mechanical properties of steam blackened PM materials". Vol.21. p:275-299.

- 80 "Steam treatment of sinters parts". Word Conference on Powder Metallurgy, Vol2. Pp: 488-496.
- 81 NASA Tech. Note 3444. E.F. Bisson, R.L. Johnson, M.A. Swibert. 1955
- 82 "Technical and economic advantages of continuous steam treatment of sintered parts". PM'94, Vol III, p: 2193-2196.
- 83 L. Daken & R. Gurry. "Physical Chemistry of Metals". Mac Graw Hill, New York. 1953.
- 84 G. Violi, Etas Kompas, "Processi Siderurgici-La fabbricazione della ghisa e dell'acciaio"Milano 1972.
- 85 P. Beiss, "Steam Treatment on sintered parts". Powder Metallurgy. 1991, Vol.34, n° 3. Pp: 173-177.
- 86 G. F. Bocchini. "Steam Treatment of Ferrous PM Parts. A state of the Art", Oral communication during Höganäs Seminar hold in Trento May 2000.



**Materiales y  
Proceso  
Experimental**





Capítulo II:

**2.1 MATERIALES Y PROCESO DE OBTENCIÓN DE PROBETAS..... 79**

2.1.1 Materiales: el polvo metálico y los aditivos.....80

2.1.2 Proceso de obtención de probetas.....81

2.1.2.1 Acondicionamiento de los polvos.....82

2.1.2.1 a. Mejora de la sinterización a 1120°C .....82

2.1.2.2 Compactación.....83

2.1.2.3 Sinterización.....83

2.1.2.3 a. Evaluación de la sinterabilidad .....84

2.1.2.3 b. Parámetros de sinterización del Astaloy CrM.....85

2.1.2.3 c. Mejora de la sinterización a 1120°C .....87

2.1.3 Operaciones Secundarias: Tratamientos Térmicos y Termoquímicos .....87

2.1.3.1 Temple en atmósfera .....88

2.1.3.2 Nitruración por plasma.....88

2.1.3.3 Tratamiento al Vapor.....89

**2.2 Estudio de las propiedades..... 89**

2.2.1 Análisis Químico .....94

2.2.2 Análisis Térmico.....95

2.2.2.1 Dilatometrías .....95

2.2.2.2 STA.....96

2.2.3 Propiedades Físicas .....96

2.2.3.1 Densidad .....96

2.2.3.2 Variación dimensional .....96

2.2.4 Aspectos Microestructurales .....97

2.2.4.1 Estudio de la porosidad.....97

2.2.4.2 Metalografía .....98

2.2.4.3 Microdurezas.....99

2.2.5 Propiedades Mecánicas Básicas .....99

2.2.5.1 Ensayos de dureza.....100

2.2.5.2 Ensayos de tracción.....100

2.2.5.3 Ensayos de flexión en tres puntos .....101

2.2.5.4 Ensayos Charpy .....101

2.2.6 Evaluación de las Propiedades Tribológicas.....101

2.2.6.1 Influencia de la carga aplicada.....102

2.2.6.2 Influencia de la velocidad lineal de ensayo.....103

2.2.6.3 Evaluación del desgaste y de los mecanismos que operan durante el ensayo. ....104

2.2.7 Fractografía .....105

**REFERENCIAS..... 106**



## CAPÍTULO II

### 2.1 materiales y proceso de obtención de probetas

Si la caracterización de los materiales y parámetros seleccionados en el proceso de obtención de las piezas pulvimetalúrgicas siempre es fundamental, en el caso del Astaloy CrM, siendo un material en vías de desarrollo, resulta preciso: 1) un control detallado de las características propias del polvo, y 2) la optimización de los parámetros y variables de los procesos.

Las características y propiedades de los polvos quedan determinadas conociendo sus propiedades físicas y químicas. La velocidad de flujo y su densidad aparente sirven para conocer las características del polvo. La densidad en verde se mide siempre en condiciones normalizadas, para poder establecer comparaciones entre diferentes materiales.

A continuación se realiza la descripción detallada de los materiales utilizados, así como los distintos procesos experimentales que se han seguido durante el desarrollo de este trabajo.

## 2.1.1 Materiales: el polvo metálico y los aditivos

El Astaloy CrM es un polvo prealeado atomizado en agua que presenta una extraordinaria capacidad de endurecimiento (Tabla I). Los subsecuentes tratamientos térmicos de reducción a temperatura bastante elevada moderan el contenido de oxígeno a niveles más bajos, siendo comparable con otros polvos prealeados que contienen

**Tabla I** Morfología y análisis químico del Astaloy CrM. Nótese el bajo contenido en oxígeno a pesar de la relativa elevada presencia de cromo.



Carbono	<0.01
O-tot	<0.25
Cromo	3.00
Molibdeno	0.50
Hierro	Bal.

elementos de aleación menos sensibles al oxígeno, como los polvos prealeados con molibdeno. Al tener un bajo contenido en oxígeno, presenta una buena compresibilidad y tras el sinterizado se puede obtener una gran dureza y resistencia.

Para la obtención de los distintos aceros el carbono se ha añadido este elemento en forma de **grafito natural** (calidad UF 4), en tres distintas cantidades **0.2, 0.35 y 0.5% en peso**.

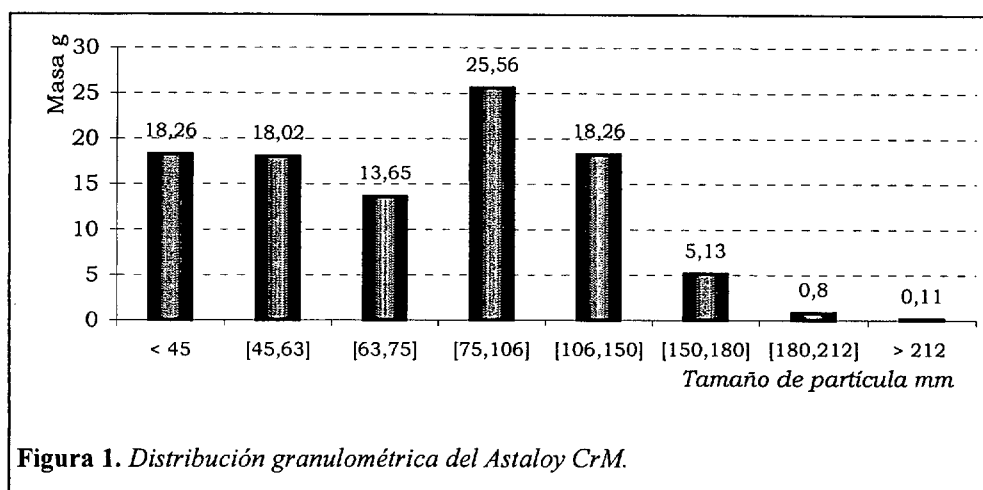
Los lubricantes que se añaden pueden incorporarse de dos maneras, o bien se mezclan conjuntamente con el resto de los polvos, o bien se ponen en las paredes de la matriz cada vez que se vaya a prensar una probeta. Puesto que parte de las probetas se han compactado en prensa con alimentación automática, el lubricante se ha incorporado a la mezcla, (0.6% en peso de Kenolube -cera-), y se lleva el conjunto a la mezcladora.

El lubricante tiene un efecto significativo en el comportamiento de los polvos. Las principales ventajas de incluirlo en la mezcla son: 1) reducir la fricción interna entre las diferentes partículas, 2) reducir la fricción externa, esto es, entre el compacto y la matriz reduciendo así la fuerza de extracción, 3) aumentar la consolidación del compacto en verde [1].

**Tabla II.** Velocidad Flujo, densidad Aparente y densidad en verde del Astaloy CrM.

Velocidad de Flujo	26 s
Densidad aparente	2.81 g/cm <sup>3</sup>
Densidad en verde	7.00 g/cm <sup>3</sup>

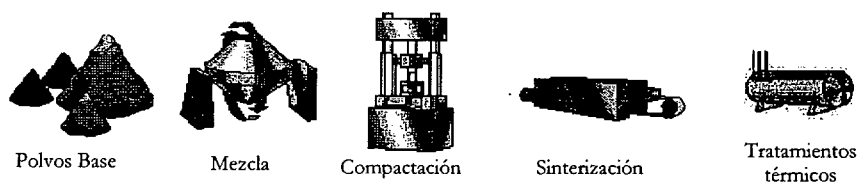
Las propiedades más significativas del Astaloy CrM se recogen en la Tabla II y Figura 1. Para su obtención se ha procedido según las normas ISO ("International Organization for Standardization") 4490, 3923:1979, 4497 [2, 3, 4] equivalentes a las normas MPIF ("Metal Powders Industries Federation") 03, 04 y 05 [5, 6, 7].



### 2.1.2 Proceso de obtención de probetas

Como ya ha sido mencionado, la pulvimetalurgia ofrece una gran variedad de posibilidades de conformado en función de las propiedades finales, y de los equipos disponibles. En este capítulo sólo se describirán las etapas seguidas en el desarrollo de la investigación para la obtención de las probetas, esquematizadas en la Figura 2.

Sobre los polvos metálicos de partida se añade el lubricante (que minorará el desgaste de las matrices) y el grafito. Una vez homogeneizada la mezcla, se compacta en frío y precalentada, a 700 MPa, en matriz uniaxial de doble efecto o doble punzón. Los compactos en verde se sinterizan en atmósfera de  $90\text{N}_2-10\text{H}_2-0.1\text{CH}_4$  para evitar con el hidrógeno la oxidación de las probetas y con el metano la pérdida de carbono. Después de la etapa de sinterización, se somete a las probetas a distintos tratamientos térmicos y termoquímicos.



**Figura 2.** Etapas del proceso de obtención de las probetas.

### **2.1.2.1 Acondicionamiento de los polvos.**

El tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea entre los polvos, el grafito y el lubricante depende de cada equipo, pero siempre hay que tener cuidado para que no queden aglomerados de grafito o de lubricante (puesto que manejan al mismo tiempo polvos de muy diferente tamaño de partícula y densidad) y de no suministrar demasiada energía como para que se alteren las propiedades del polvo. Por eso, el tiempo de mezclado es de gran importancia [8], ya que el trabajo mecánico que se aplica a las partículas alisa su superficie e incrementa la densidad aparente de la mezcla y deteriora la resistencia del compacto en verde. Más aún, el completo recubrimiento de la superficie de las partículas con lubricante daña las propiedades de la mezcla y puede contribuir también a la reducción de la resistencia en verde.

En la presente Tesis el lubricante (Kenolube) se ha incorporado a las mezclas en un 0,6% en peso. Todas las mezclas han sido homogeneizadas en un molino de bolas de baja energía.

Las composiciones obtenidas por mezclas se especifican desde la Tabla IV hasta la Tabla VI.

#### **a. Mejora de la sinterización a 1120°C**

Durante el desarrollo de la Tesis nace la idea de mejorar el proceso de sinterización a 1120°C mediante adiciones de Manganeso o mediante la incorporación de un compuesto que propicie una fase líquida transitoria. El objeto es bien alcanzar condiciones de sinterización más reductoras, o bien aumentar la cantidad y calidad de los contactos entre las partículas. Por ello se emplean dos aditivos: Manganeso y una aleación madre que proporcione la fase líquida.

La principal peculiaridad en este caso se debe a la morfología esférica hueca que presentan las aleaciones madre. Debido a esto, primero, mediante una molienda de alta energía (molino planetario, Fritsch), se rompen las esferas hasta que se alcanza un tamaño de partícula suficientemente pequeño. Para ello se utiliza un ratio bolas:masa de 5:1 durante una hora.

Una vez que se han roto se incorporan a la mezcla por un proceso de mezcla en molino de bolas de baja energía, durante una hora para las adiciones de aleación madre, y durante 2 horas en el caso del Manganeso. Todas las mezclas se detallan en las Tabla V y Tabla VI.

### 2.1.2.2 Compactación

Se han empleado dos técnicas de compactación distintas: compactación uniaxial con doble punzón y compactación de polvos precalentados ("warm compaction") dónde la matriz se calienta a 140°C y los polvos a 130°C con el fin de alcanzar altas densidades. Bajo estos dos métodos se han obtenido distintas probetas normalizadas de tracción, impacto, discos de 25 y 50 mm de diámetro y probetas de flexión. Todas las probetas recogidas en la Tabla III han sido compactadas en los laboratorios de Höganäs AB (Suecia) durante el transcurso de la Tesis.

Las probetas que han servido para comparar el efecto del acero obtenido con polvos prealeados frente al obtenido mediante una mezcla de polvos elementales (con la misma composición) han sido procesadas en la Universidad Técnica de Viena, en el departamento de Química Inorgánica, utilizando compactación uniaxial con doble punzón. La relación de materiales se muestra en la Tabla IV.

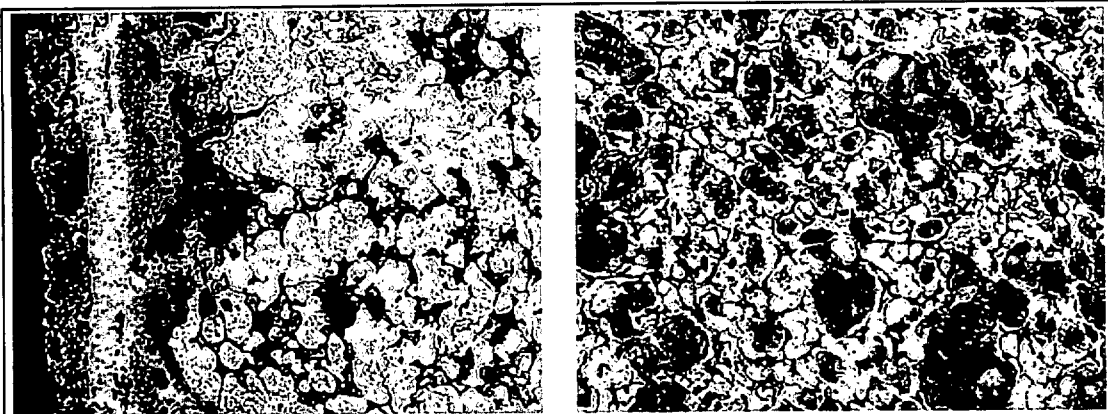
La compactación de las probetas que han sido utilizadas para el estudio de la mejora de la sinterización a 1120°C, han sido compactadas de forma uniaxial en matriz flotante, en el laboratorio del departamento de Ciencia De los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, de la Universidad Carlos III de Madrid.

### 2.1.2.3 Sinterización

Uno de los objetivos trazados en esta Tesis es trabajar, en la medida de lo posible, en condiciones de producción a gran escala (condiciones industriales). Por ello, se han seleccionado las condiciones más usuales de sinterización de aceros de baja aleación compatibles con la composición del Astaloy CrM, es decir, 1120°C durante 30 min y 1250°C durante 60 min. Ambos en atmósfera de 90N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

Conseguir una sinterización exitosa depende de muchos factores, y aunque hay unas directrices generales a tener en cuenta, depende mucho del diseño del horno. Si es abierto o cerrado, la entrada y salida de la atmósfera, el flujo de gases, la capacidad para alojar probetas, la distribución de las resistencias, la velocidad de enfriamiento y calentamiento, etc.

Por ello antes de sinterizar las probetas es necesario optimizar el proceso sobre pequeñas muestras. Hay que verificar si se produce o no una oxidación (Figura 3) y verificar la microestructura de las muestras según la temperatura y contenido en carbono.



**Figura 3.** Oxidación del Astaloy CrM+ 0.35%C sinterizado a 1120°C. Es posible apreciar como el óxido superficial de las partículas inhibe la difusión, quedando las partículas con la morfología inicial, sin formación de cuellos entre ellas.

#### **a. Evaluación de la sinterabilidad**

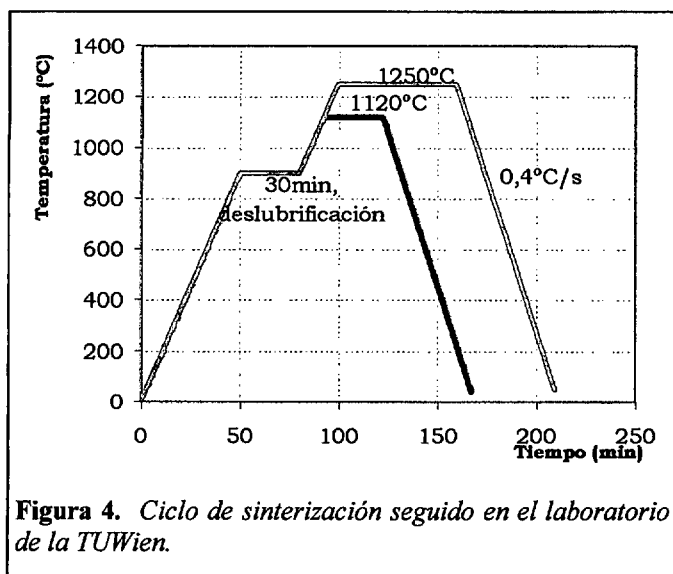
Para evaluar la oxidación y descarbonación de las probetas es necesario medir el contenido en carbono y oxígeno. De estos análisis previos se evalúa la evolución del contenido en carbono y oxígeno combinado en las probetas sinterizadas.

Una manera de estudiar el comportamiento de los polvos durante la sinterización y bajo los parámetros definidos, es mediante análisis térmico. Se ha utilizado un conjunto de técnicas en las cuales, en función de la temperatura, es posible medir diferentes propiedades del material, como temperaturas de cambio de fase, cambios dimensionales, pérdidas y ganancias de peso, energías asociadas a cambios dimensionales, etc.

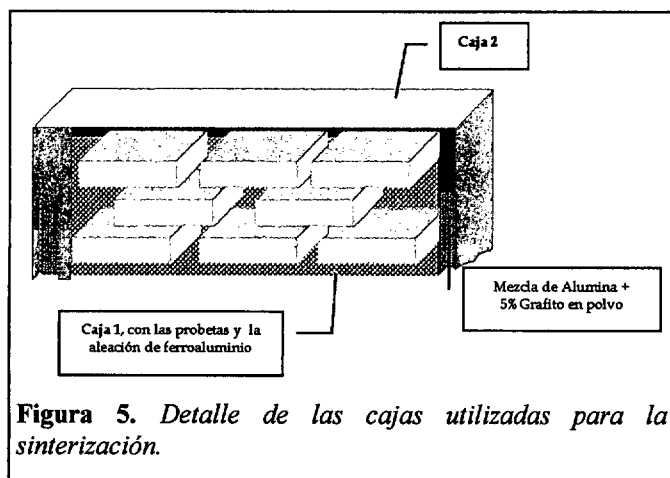
Para determinar las reacciones que tienen lugar en la mezcla se ha compactado probetas de 25 mm de largo con un espesor de 3 mm sobre las que se han hecho medidas dilatómetricas registrando simultáneamente la desgasificación bajo condiciones de vacío. Para determinar las variaciones de masa y energía con la temperatura, además se han realizado ensayos simultáneos de análisis térmico diferencial y termogravimétricos (ver Anexo I). Esta información se complementa y se analiza conjuntamente con el análisis químico de las probetas, así como con su microestructura.

Una forma de evidenciar el efecto y mecanismos de difusión de los elementos de aleación así como el efecto de la homogeneidad-heterogeneidad de las microestructuras, es mediante el estudio paralelo del mismo acero obtenido desde polvo prealeado u obtenido desde mezcla de polvos elementales (véase Tabla IV).





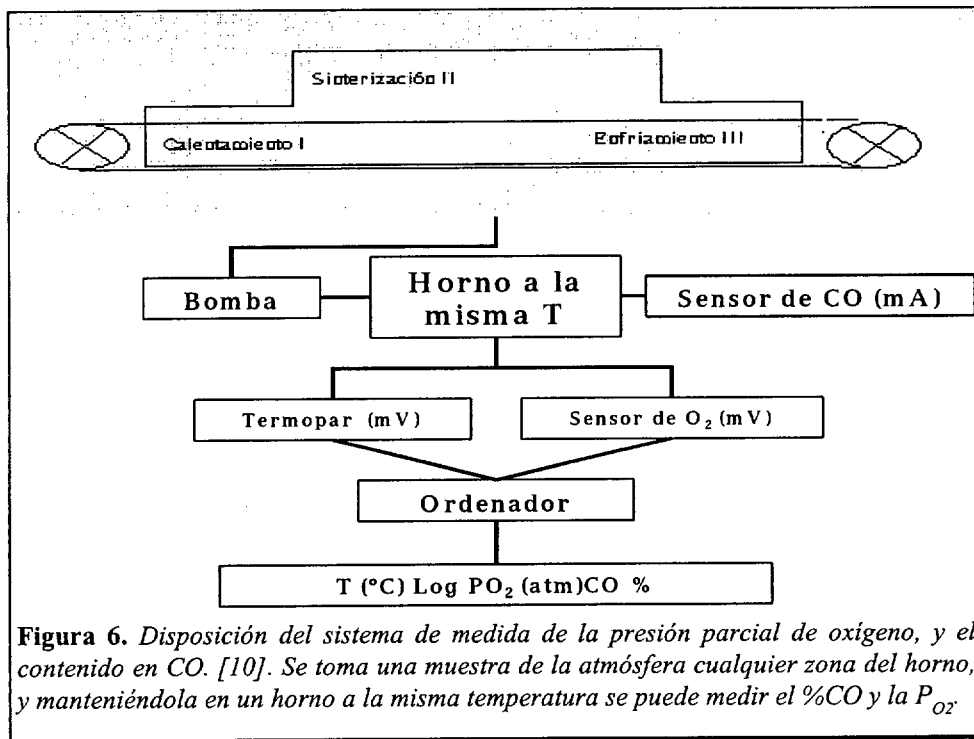
En este caso las probetas han sido sinterizadas en un horno con sistema de empujadores (Degussa tipo “Baby pusher”) en atmósfera de  $90\text{N}_2+10\text{H}_2$ . El ciclo de sinterización se describe en la Figura 4. Para evitar los efectos negativos del lubricante como la reducción de la actividad de sinterización, y la contaminación, debe ser eliminado del compacto antes de empezar el proceso de formación de cuellos entre las partículas, normalmente a  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  [9].



Durante el ciclo de sinterización las probetas han sido metidas en cajas selladas de acero, navetas dobles selladas con una mezcla de alúmina en polvo y 5% de grafito para evitar descarburaciones, puesto que la mezcla de gases utilizada no tenía portadores de carbono. Con el fin de proteger además a las probetas frente a la oxidación, se incorpora ferroaluminio en la caja que aloja las probetas (Figura 5).

### b. Parámetros de sinterización del Astaloy CrM

Gracias al desarrollo efectuado en los laboratorios de Höganäs AB, se ha podido diseñar el proceso necesario de control de la presión parcial de oxígeno en las tres zonas de un horno de sinterización de gran escala [10, 11, Figura 6]. Teniendo en cuenta los diagramas de Ellingham, se ve cómo manteniendo las presiones por debajo de  $5 \cdot 10^{-18}$  atm, el Astaloy CrM sinteriza correctamente a  $1120^\circ\text{C}$  independientemente del contenido en carbono [12].



Por ello las probetas sinterizadas a 1120°C han sido sinterizadas en este horno. El ciclo que se sigue en este caso es:

- ✦ Ciclo de deslubricación hasta 600°C.
- ✦ Meseta a 1120°C durante 30 min, previa uniformidad de la temperatura en la carga.
- ✦ Enfriamiento a 1°C/s.

En una de las últimas etapas de la Tesis se sinterizó en un horno industrial para alta temperatura -1250°C- en Bremen en el Fraunhofer IFAM Institute. En este caso el ciclo que se siguió durante la sinterización fue:

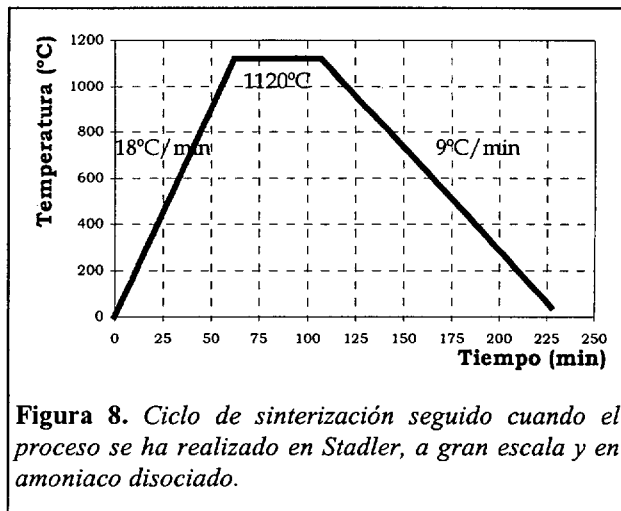
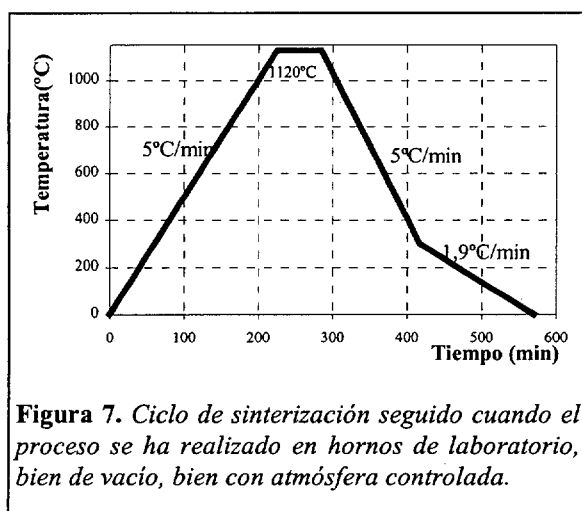
- ✦ Rampa de 300°C/h hasta 600°C.
- ✦ Meseta a 600°C durante 1 hora.
- ✦ Calentamiento a 300°C/h hasta 1000°C.
- ✦ Meseta de ½ hora para uniformizar la temperatura.
- ✦ Rampa a 300°C/h hasta 1280°C, para conseguir una temperatura de 1250°C en las probetas.
- ✦ Meseta de 1 h.
- ✦ Enfriamiento a 100°C/h.

La atmósfera estaba compuesta por 0,9 m<sup>3</sup>/h de N<sub>2</sub> y 100 l/h de H<sub>2</sub>. En la cámara de enfriamiento se mantiene el mismo gas 1 hora, y se finaliza el proceso con N<sub>2</sub>.

Analizando los diagramas TTT se muestra como es crítica la velocidad de enfriamiento en este tipo de material. Se deberá tener en cuenta que, hornos distintos, tendrán velocidades de enfriamiento diferentes, siendo este aspecto una fuente de dispersión de datos.

### c Mejora de la sinterización a 1120°C

Para la consecución del objetivo de mejorar los resultados de la sinterización a 1120°C mediante la adición de Mn o bien mediante la introducción de una fase líquida transitoria, se han utilizado distintos hornos.



Primero, esta investigación se desarrolla en el laboratorio utilizando atmósfera de vacío y mezcla de 90N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0,1CH<sub>4</sub>. Los ciclos de sinterización y sus condiciones se describen en la Figura 7.

Una vez que se optimizó la composición de los materiales, se sinterizaron las probetas en un horno de sinterización de gran escala, en la empresa STADLER S.A. En este caso la atmósfera fue de amoniaco disociado y el ciclo el que se muestra en la Figura 8.

### *2.1.3 Operaciones Secundarias: Tratamientos Térmicos y Termoquímicos*

Debido a la composición de este acero sinterizado, gracias a la templabilidad que le confiere el Mo y el Cr, resulta altamente susceptible de mejorar sus propiedades tras tratamientos térmicos apropiados.

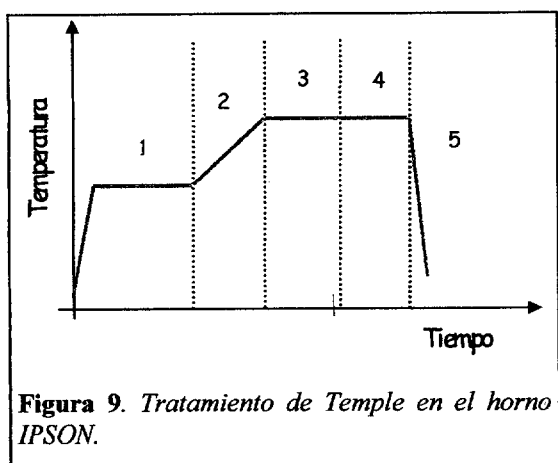
La presencia de Cr le hace además un candidato extraordinario para la nitruración. Con el tratamiento al vapor se conseguirá una

mejora en la dureza superficial, que se puede traducir en mejoras en desgaste.

### 2.1.3.1 Temple en atmósfera

Gracias a las relaciones de la Universidad de Trento con distintas empresas del sector ha sido posible realizar este tratamiento térmico en NITRUID, París, en uno de los hornos más avanzados en este tipo de tratamientos (IPSON con tres cámaras independientes de calentamiento, tratamiento y enfriamiento). Este horno permite hacer el tratamiento en vacío ( $P \approx 2 \times 10^{-1}$  atm) y el enfriamiento en atmósfera de  $N_2$ , inyectando 6 bares de gas en la cámara de enfriamiento.

De acuerdo con las temperaturas de transición de fase registradas en las curvas dilatométricas y dependiendo del % en carbono combinado en las probetas sinterizadas, se ha seleccionado la temperatura de temple, siendo  $890^\circ\text{C}$  para contenidos de  $\approx 0.35\%C$  y  $870^\circ\text{C}$  para  $\approx 0.5\%C$ .



Han sido común a todos los tratamientos las etapas de (Figura 9):

- 1) Eliminación de volátiles a  $650^\circ\text{C}$ , durante 2 min/mm.
- 2) Calentamiento en 15 min hasta temperatura de temple.
- 3) Homogeneización de la temperatura 0,6 min/cm.
- 4) Tiempo de Temple 15 min.
- 5) Enfriamiento.

Además, en probetas con adiciones de Manganeso se han realizado temples en aceite, austenizando las probetas, bien en atmósfera de vacío (nivel de vacío máximo, de  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar), bien en atmósfera mixta de  $90N_2-10H_2$ . Para ello se ha utilizado un horno de laboratorio, TERMOLAB, con cámara de inconel apto hasta  $1150^\circ\text{C}$ .

### 2.1.3.2 Nitruración por plasma.

En colaboración con esta Tesis, la Universidad de Trento optimizó el tipo de nitruración más idónea para este tipo de aceros y por ello las probetas se han sometido a nitruración por plasma en GKN Birfield SpA (Brunico, Italia).

Los parámetros del proceso se han elegido por la empresa para obtener una dureza a  $5 \mu\text{m}$  de la superficie superior a 550 HV, una profundidad entre  $5.5-8 \mu\text{m}$  y permitir la formación de la capa  $\epsilon$ .

La velocidad de calentamiento es de  $4.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la diferencia de potencial de 980V, y la intensidad de corriente de 150 A para producir el plasma. Cuando las probetas se encuentran a  $500^{\circ}\text{C}$  se introducen los gases en la cámara que hasta ahora ha estado a vacío y se inicia la producción del plasma, hasta que se alcanza la temperatura de  $530^{\circ}\text{C}$ . Se mantienen las condiciones por 3 horas y el enfriamiento se hace en aire hasta  $150^{\circ}\text{C}$ .

Para evitar la descarburación durante el tratamiento se introduce metano en la atmósfera:  $50\text{N}_2\text{-}48.5\text{H}_2\text{-}1.5\text{CH}_4$ .

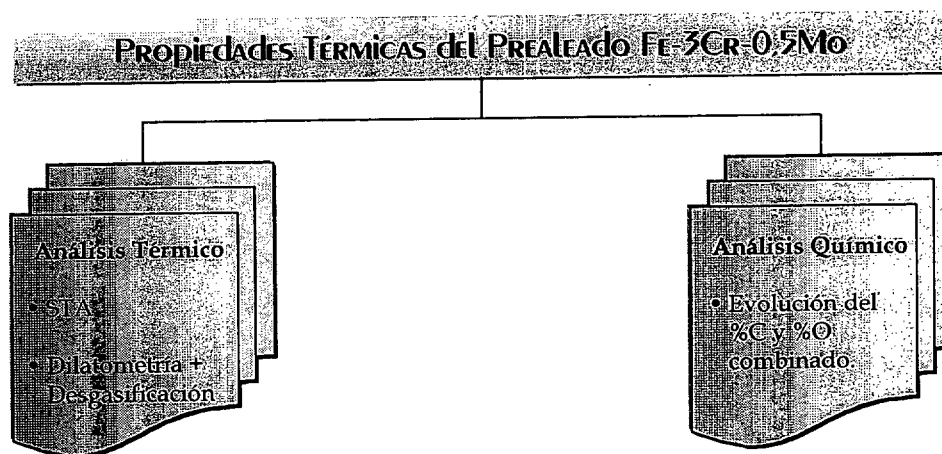
### 2.1.3.3 Tratamiento al Vapor

El tratamiento se ha realizado en un horno de gran escala en continuo a  $520^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de cinta de 4m/h, que es el procedimiento estándar, gracias a la colaboración de la empresa AMES SA. El proceso ha proporcionado una capa de profundidad homogénea entorno a las 4-6  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Estudio de las propiedades

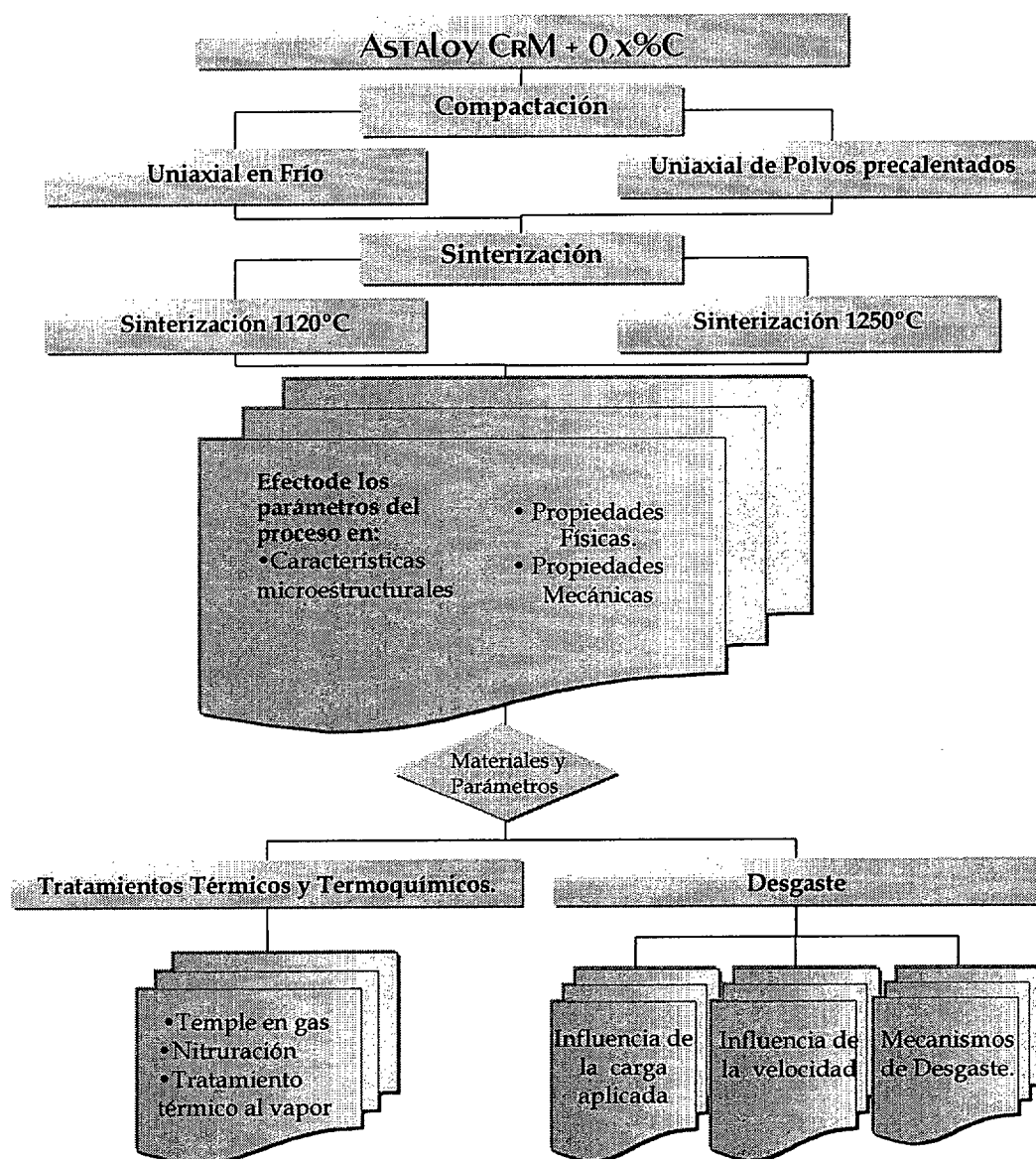
El estudio de las propiedades se ha realizado de forma temática persiguiendo, en cada momento, alcanzar un objetivo específico.

El comportamiento térmico de los aceros se ha estudiado procediendo según el esquema que se detalla en la Figura 10, donde gracias al análisis térmico y al análisis químico, es posible realizar un seguimiento de la evolución con la temperatura y composición de los aceros. Las reacciones que durante un proceso térmico sufre el material, son respuesta directa de la atmósfera empleada y de la composición. Por ello constituye una poderosa arma de comprensión de los mecanismos que operan durante la sinterización.



**Figura 10.** Proceso experimental seguido para el estudio de la comportamiento durante la sinterización del acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo.

El último responsable del comportamiento de un material pulvimetalúrgico es la porosidad, de ahí que siempre resulte un objetivo principal actuar sobre ella de modo que se alcance una geometría y distribución más favorable que permita elevar el nivel de las propiedades finales. Con este fin, se han empleado dos métodos de compactación automatizados: compactación uniaxial estándar y compactación uniaxial de polvos precalentados. La morfología heredada del proceso de compactación se verá potenciada en el proceso de sinterización, siendo este efecto mucho más marcado cuando se emplea sinterización a elevada temperatura (1250°C) en lugar de 1120°C (temperatura usual en la producción a gran escala en la industria) (Figura 11) [13].



**Figura 11.** Esquema del proceso experimental seguido para la consecución de los objetivos trazados para desarrollar al máximo las prestaciones del polvo de partida mediante la optimización y mejora de los parámetros de procesado, su modificación química y los tratamientos térmicos.

Sospechando que, gracias al carácter de los elementos de aleación del acero objeto de estudio, serán altamente adecuados para tratamientos térmicos y termoquímicos, una vez que han sido estudiadas con detenimiento sus propiedades, se han decidido los materiales y las variables del tratamiento que puedan ser idóneas para este fin.

De la misma forma, y puesto que se verifica que los niveles alcanzados en las propiedades mecánicas básicas, hacen que este acero pueda utilizarse en condiciones de servicio que requieran de una adecuada resistencia al desgaste, han sido decididos los materiales y condiciones de procesado para estudiar el desgaste bajo diferentes puntos de vista del Astaloy CrM.

Las probetas han sido obtenidas siguiendo la siguiente ruta descrita en la Tabla III.

**Tabla III.** Condiciones de procesado del Astaloy CrM con adiciones de grafito.

Astaloy CrM	%C <sub>nominal</sub>	Conformado a 700MPa	Sinterización	Tipo de probetas
	0.2	Uniaxial en Frío	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	Flexión Tracción Impacto Discos $\phi$ = 25mm Discos $\phi$ = 25mm
		Uniaxial de polvos precalentados	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	
	0.35	Uniaxial en Frío	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	
		Uniaxial de polvos precalentados	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	
	0.5	Uniaxial en Frío	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	
		Uniaxial de polvos precalentados	1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub> 1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	
	0,7	Uniaxial en Frío	1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	Tracción Impacto Discos $\phi$ = 25mm Discos $\phi$ = 25mm
		Uniaxial de polvos precalentados	1250°C 60min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>	

Del estudio comparativo y paralelo del acero obtenido como polvo prealeado o como mezcla de polvos elementales es posible discernir los mecanismos de difusión, la influencia de conseguir una microestructura homogénea o heterogénea de la misma composición sobre las propiedades finales, etc. Todo ello resulta muy importante para partir de una posición ventajosa cuando se pretende conocer con profundidad la sinterización el acero. El proceso seguido para la consecución de este objetivo se recoge en la Figura 12.

Los materiales involucrados durante esta etapa, así como las condiciones del proceso de obtención se recogen en la Tabla IV.

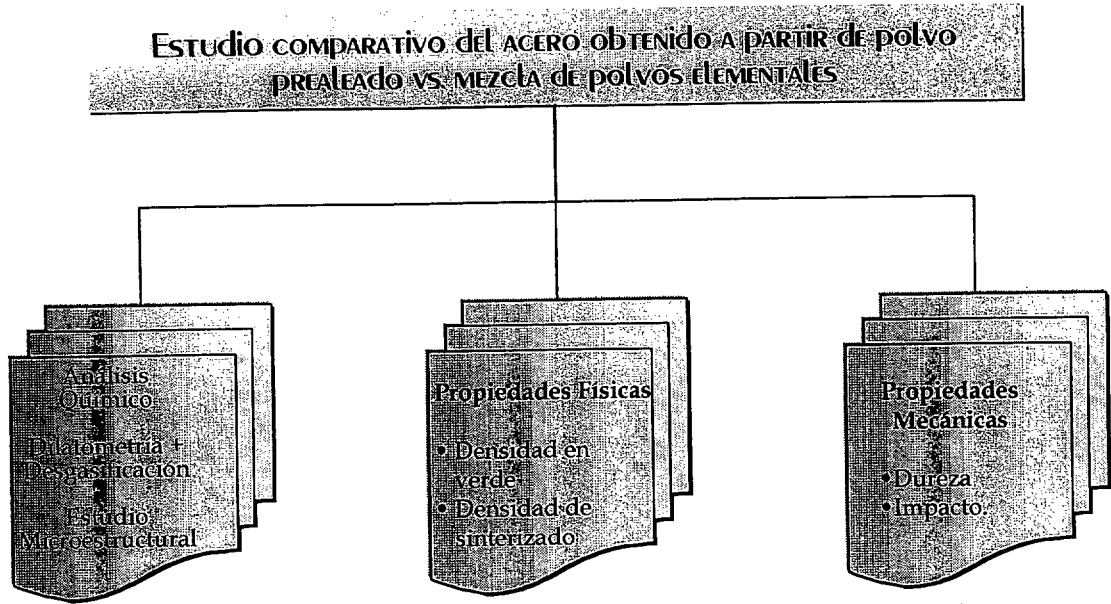


Figura 12. Método experimental seguido para el estudio comparativo del mismo acero obtenido a partir de polvo prealeado o partir de mezcla de polvos elementales.

Tabla IV. Materiales y parámetros de procesado utilizados en la comparación del acero de composición Fe-3Cr-0,5Mo-0,x%C obtenido como polvo prealeado (P-acero) o como mezcla de polvos elementales (M-acero).

Composición				Conformado	Sinterización	Tipo de Probetas
P-Acero				Uniaxial en Matriz con doble punzón A 700 MPa	En caja, A 1120°C durante 30 min O a 1250°C durante 60min Ambas en atmósfera de 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub>	Impacto
Astaloy CrM		%C				
Bal		-				
		0,2				
		0,35				
		0,5				
		0,7				
		1				
		2				
M-Acero						
ASC 100.29	%Mo	Fe-Cr 70%	%C			
Bal	0,5	4,3 <sup>1</sup>	-			
			0,2			
			0,35			
			0,5			
			0,7			
			1			
			2			

<sup>1</sup> Este porcentaje permite conseguir un 3 %Cr en la composición final.



Si se busca una mejora de las propiedades que se obtienen sinterizando a 1120°C sin variar la temperatura ni el método de conformado, es posible actuar de dos maneras: bien potenciando la densificación del material por medio de una fase líquida transitoria que mejore la cantidad y calidad de los contactos entre partículas, bien introduciendo un aleante que permita alcanzar unas condiciones de sinterización más reductoras, y endurezca además por solución sólida, tal es el caso del manganeso (Figura 13).

De ahí que las adiciones de aleaciones madre que originen una fase líquida transitoria (aleaciones F119<sup>2</sup> y F118 ambas desarrolladas por la empresa Högånäs AB [13]) así como el manganeso hayan constituido un trabajo extenso dentro de esta investigación (Tabla V y Tabla VI).

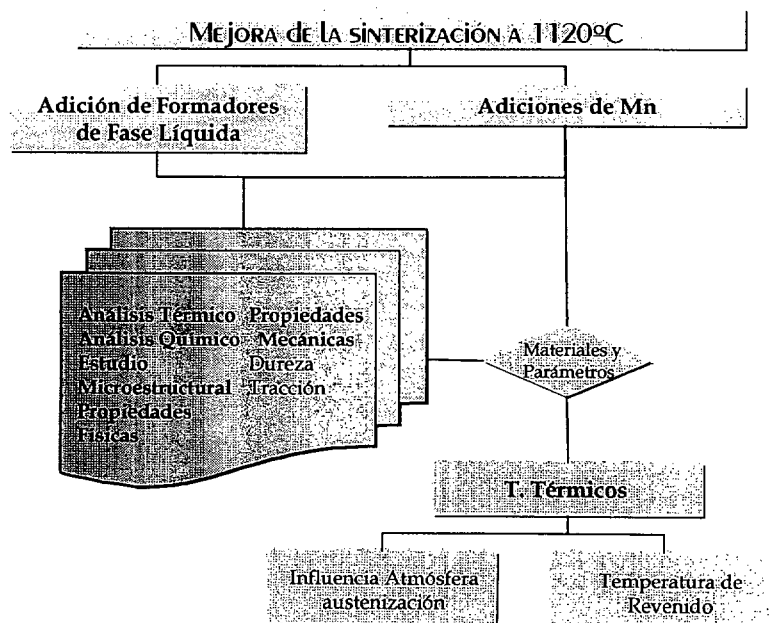


Figura 13. Método experimental seguido para el estudio de la mejora de las propiedades a 1120°C.

En un primer intento se eligieron los materiales y cantidades especificadas en la Tabla V. En este caso todos los parámetros del proceso de obtención de probetas se han ajustado a las características de los equipos del laboratorio.

Con el fin de reducir la cantidad y tamaño de porosidad secundaria, se disminuye la cantidad de manganeso añadida, así como su tamaño de partícula. Además se selecciona la aleación madre F-118, también desarrollada por Högånäs AB, con menor cantidad de fósforo. En este caso los materiales involucrados siguen el proceso descrito en la Tabla VI, dónde han sido empleadas condiciones de sinterización a gran escala (ver página 87).

<sup>2</sup> Composiciones:

F119: Fe-2,3Mn-8,4P-0.9C

F118: Fe-1.74Mn-6.98P-0.93C

**Tabla V.** Proceso experimental seguido para el proceso de mejora de la sinterización a 1120°C. La aleación madre F-119 (Fe-2,3Mn-8,4P-0.9C) es la encargada de promover la fase líquida transitoria. Todas las probetas han sido compactadas a 700 MPa en matriz uniaxial flotante sin punzón superior.

Composicion			Sinterización	Tipo de probetas	
AstaLOY CrM	0.35 %C	Material de Referencia		1120°C 30min 90N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0,1CH <sub>4</sub>  1120°C 30min vacío.	Tracción
	0.5%C				
	0.35%C	2.5%F119			
	0.5%C				
	0.35%C	5%F119			
	0.5%C				
	0.35%C	2%Mn	Tamaño de partícula < 40 µm		
	0.5%C				
	0.35%C	4%Mn			
	0.5%C				

**Tabla VI.** Proceso experimental seguido para el proceso de mejora de la sinterización a 1120°C. La aleación madre F-118 (Fe-1.74Mn-6.98P-0.93C) es la encargada de promover la fase líquida transitoria. Todas las probetas han sido compactadas a 700 MPa en matriz uniaxial flotante sin punzón superior.

Composición			Sinterización	Tipo de probetas	
AstaLOY CrM	0.35 %C	Material de Referencia		1120°C 45 min 75N <sub>2</sub> -25H <sub>2</sub>	Tracción
	0.5%C				
	0.35%C	2.5%F118			
	0.5%C				
	0.35%C	5%F118			
	0.5%C				
	0.35%C	1%Mn	Tamaño de partícula < 4 µm		
	0.5%C				
	0.35%C	2%Mn			
	0.5%C				

## 2.2.1 Análisis Químico

Sobre el polvo o sobre trozos de probeta sinterizada o tratada se verifican los niveles de carbono combinado y oxígeno.

Ambos análisis se realizan en los laboratorios de I+D de Höganäs y en el departamento de Ciencia de los Materiales en Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid. En Höganäs el análisis de carbono se realiza con un equipo Leco, CS 344. Se necesita 1 g de muestra que es quemado en una atmósfera de O. Se forman

dióxidos de C y se miden mediante un detector de infrarrojos. La cantidad total de oxígeno se analiza en un Leco TC 136 en el cual se pone 0.1-1.2 g de muestra en un pocillo de grafito. Se funde mediante un calentamiento inducido en un flujo de argón (que actúa como gas portador). Se forma monóxido que se detecta también con un detector de infrarrojos.

En el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid, es posible determinar el contenido en carbono y azufre con el equipo LECO, CS - 200.

Para verificar el contenido en elementos aleantes se realizaron análisis con la microsonda EDX mediante la técnica de EDS ("energy dispersive spectrometry", medida de la energía dispersada de RX).

Debido al tipo de haz incidente, la microscopía electrónica permite obtener información característica de la muestra. La emisión de RX (característicos del material "blanco") cuando un haz de electrones incide sobre el blanco, posibilita la determinación de los elementos que se encuentran presentes en la muestra, esto es, realizar un *análisis cualitativo*.

### *2.2.2 Análisis Térmico*

El análisis térmico desarrollado ha comprendido dilatometrías sobre muestra de diferente composición, así como análisis térmico diferencial con termogavimetrías simultáneas (STA "Simultaneous Termal Análisis"), sobre los polvos y sobre materiales compactados.

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento en los programas de temperaturas impuestos en ambos casos han sido de 5°C/min, y las atmósferas se han seleccionado en función del efecto que se quería remarcar.

#### **2.2.2.1 Dilatometrías**

El objetivo a alcanzar con la realización de las dilatometrías es detectar las temperaturas de cambio de fase en el proceso de sinterización, y definir las temperaturas críticas en función de la composición para poder diseñar los tratamientos térmicos. Se han efectuado en vacío y en atmósfera mixta de 90N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0,1CH<sub>4</sub>.

Dadas las pequeñas dimensiones del horno del dilatómetro, es posible alcanzar un nivel de vacío estable empleando una bomba rotatoria. Registrando las variaciones de presión que durante el ciclo

térmico sufra la muestra, es posible detectar reacciones del material que lleven asociadas emisiones de productos de reacción gaseosos, por ejemplo de CO y CO<sub>2</sub> [14, 15]. Comparando el Astaloy CrM frente a polvos atomizados con el mismo contenido de carbono, será posible la detección de las reacciones características que el material sufre durante la sinterización.

#### **2.2.2.2 STA**

El interés de los ensayos de DTA-TG se centra en localizar y caracterizar las reacciones que se produzcan durante la sinterización de las mezclas. Para ello, con el fin de conocer todos los procesos involucrados, las muestras se han llevado a altas temperaturas (1550°C). Puesto que los cambios de masa y entalpía ocurren de manera paralela, combinando ambas gráficas es posible distinguir entre la transformación de fase y reacciones de oxidación, ambas registradas como picos en el DTA. Además se podrá detectar la influencia del hidrógeno como agente reductor. En [12], C. Lindberg expone como a 1120°C una presión parcial de O<sub>2</sub> > 10<sup>-18</sup> atm es suficiente para promover la oxidación del cromo.

Por ello, los ensayos se han hecho en dos condiciones: primero en atmósfera inerte, bien N<sub>2</sub>, bien argón, o incluso vacío, y después en 90N<sub>2</sub>+10H<sub>2</sub> con una adición de 0.1 CH<sub>4</sub>. La hipótesis planteada es si bajo 90N<sub>2</sub>+10 H<sub>2</sub>, y a pesar del oxígeno en la atmósfera, la reacción de reducción que produce el grafito es lo suficientemente fuerte como en vacío y previene de la oxidación del cromo durante la sinterización del Astaloy CrM.

### **2.2.3 Propiedades físicas**

#### **2.2.3.1 Densidad**

La densidad de las muestras ha sido evaluada en dos estadios diferentes, compactadas (densidad en verde) y sinterizadas. Para ello se ha procedido según la norma ISO 2728:1999 [16] correspondiente con la MPIF Standard 42 [17].

#### **2.2.3.2 Variación dimensional**

La norma ISO 4492-1985 permite medir tres tipos de cambios dimensionales (Tabla VII). En esta Tesis se tomará como variación dimensional la que se produce entre el compacto en verde y la pieza sinterizada ( $\Delta d_{Gs}$ ).

Tabla VII. Cambios Dimensionales.

Símbolo				
d <sub>D</sub> (mm) Dimensión de la matriz	Designación	Δd <sub>DG</sub> (% +)	Δd <sub>GS</sub> ( % >6<0)	Δd <sub>DS</sub> (% >6<0)
d <sub>G</sub> (mm) Dimensión del compacto en verde		Diferencia entre el tamaño de la matriz y el compacto en verde. Spring back $\Delta d_{DG} = \frac{d_G - d_D}{d_D} \cdot 100$	Diferencia entre el compacto en verde y la pieza sinterizada. Cambio dimensional del sinterizado $\Delta d_{GS} = \frac{d_s - d_G}{d_G} \cdot 100$	Diferencia entre la pieza sinterizada y el tamaño de la matriz. Cambio dimensional TOTAL $\Delta d_{DS} = \frac{d_s - d_D}{d_D} \cdot 100$
d <sub>s</sub> (mm) Dimensión de la pieza sinterizada				

2.2.4 Aspectos Microestructurales

Del análisis cuidadoso y detallado de los aspectos microestructurales surgirá la comprensión e interpretación de las propiedades finales del material.

Por ello es imprescindible el conocimiento profundo de las fases y su dureza, de los microconstituyentes y su dispersión, etc.

2.2.4.1 Estudio de la porosidad

Puesto que la porosidad es en los productos pulvimetalúrgicos, otra fase más a determinar y caracterizar, una vez que las probetas metalográficas han sido convenientemente preparadas, (es decir, la porosidad superficial ha quedado abierta, y sin atacar), con la ayuda del programa de análisis de imagen (IMAGE PROPLUS 3.0), acoplado al banco metalográfico, es posible determinar alguno de los parámetros más relevantes de la porosidad (Figura 14). El análisis de imagen cuantitativo de los poros les percibe como objetos en 2D

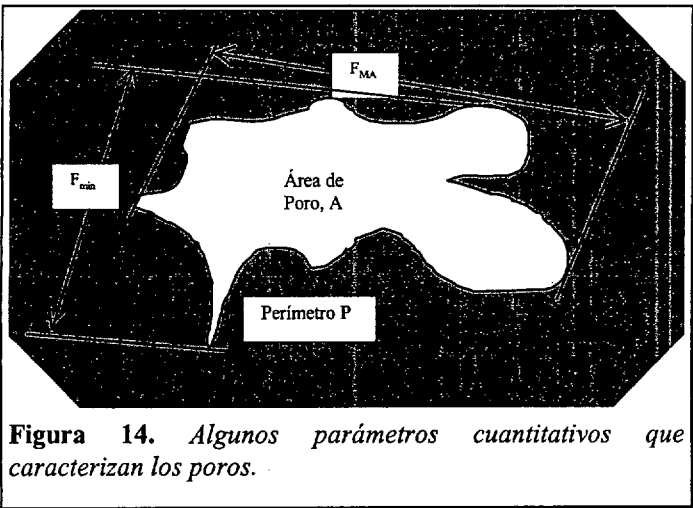


Figura 14. Algunos parámetros cuantitativos que caracterizan los poros.

(planos) aislados y rodeados de sólido. Los parámetros básicos que definen a los poros son su área A, su perímetro P, las dimensiones máximas y mínimas y la distancia entre los poros. De estos parámetros primarios se derivan una gran cantidad de medidas secundarias, las cuales sirven para describir el tamaño de los poros, su forma, y su distribución:

- ❖ Distancia máxima a lo largo del eje mayor del poro.  
 $D_{\text{círculo}}$
- ❖ Diámetro máximo de la circunferencia inscrita en el poro.  $D_{\text{av}}$ .
- ❖ Área de los poros
- ❖ Factor de forma,  $F_{\text{forma}} = \frac{F_{\text{Max}}}{F_{\text{min}}}$
- ❖ Factor de círculo,  $F_{\text{círculo}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2}$

Para poder obtener unos buenos resultados es preciso:

1. Conseguir que la porosidad quede bien abierta, con los bordes definidos.  
La secuencia que mejores resultados ofrece es: tras el proceso de desbaste, pulido hasta 1  $\mu\text{m}$  en alumina, baño de ultrasonidos sumergida en metanol, sobreataque de la probeta con nital que facilite el vaciado de los poros, pulido en alumina de 1  $\mu\text{m}$ , y limpieza en el baño de ultrasonidos con metanol.  
Si es preciso, para mantener la definición del contorno de los poros, las probetas después del pulido para abrir los poros, se pueden infiltrar con una resina epoxy transparente. De esta manera no se deterioran ni con pulidos posteriores.
2. Medir un mínimo de 2000 poros por material para obtener una buena estadística.

Si se requieren los valores de densidad relativa, se puede calcular la densidad teórica del material libre de poros de cualquier mezcla sin más que aplicar la fórmula:

$$\text{<eq 1> } \rho_{th} = \frac{\sum m_i}{\sum V_i},$$

Siendo  $m_i$  y  $V_i$  la masa y el volumen del ingrediente  $i$ . O lo que es lo mismo:

$$\text{<eq 2> } \frac{1}{\rho_{th}} = \sum \frac{x_i}{\rho_i}, \text{ con } x_i \text{ la fracción de masa del componente } i$$

## 2.2.4.2 Metalografía

Tras una preparación convencional de las probetas metalográficas [18], la principal peculiaridad que presenta este material es conseguir un buen ataque que diferencie, en la medida de lo posible, la

microestructura bainítico-martensítica que puede aparecer dependiendo de la velocidad de enfriamiento.

En esta Tesis se han empleado tres tipos de ataque:

- ❑ Nital convencional al 2-3%. Óptimo para revelar los bordes de grano de la ferrita, la cantidad de ferrita y perlita para estimar el %C, y determinar la cantidad de martensita en cementaciones.
- ❑ Picral, para alcanzar un buen contraste entre martensita y austenita retenida, así como con carburos, si se encuentran presentes.
- ❑ Picral + Nital, 200 ml de alcohol etílico+4 g de ácido pícrico+1 ml HNO<sub>3</sub>. Con el fin de obtener un contraste óptimo entre la perlita-bainita, martensita-bainita inferior.

Las probetas han sido examinadas con microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido si se precisaba un estudio más detallado de las fases.

#### **2.2.4.3 Microdurezas**

La medida de microdurezas resulta un dato indispensable cuando las probetas han sido sometidas a un tratamiento térmico o termoquímico, o por ejemplo en el ensayo de desgaste la medida de la microdureza en la pista. En el primer caso, trazando perfiles de microdureza a lo largo de la sección de la probeta, es posible conocer la profundidad de los tratamientos superficiales y su efecto de endurecimiento.

El equipo empleado (Time Technology HVS-1000) permite variar las cargas aplicadas desde 0,098 N (HV<sub>0,01</sub>) hasta 9,8 N (HV<sub>1</sub>), eligiéndose la más adecuada según las características de cada fase. Los resultados se han obtenido siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM ("American Society For Testing And Materials") E384-99 [20] y B721-91(1999) [21].

#### **2.2.5 Propiedades Mecánicas Básicas**

Las probetas con diferentes composiciones, parámetros de proceso, o estado final han sido evaluadas a través de las siguientes propiedades mecánicas básicas.

### 2.2.5.1 Ensayos de dureza

**Tabla VIII.** Correspondencia de escala según la dureza HV 5 medida.

Valores de Dureza (HV 5)	Tipos de dureza y escala
> 15 A 60	HV 5 HB 2.5/15.625/30 HRH
> 60 A 105	HV 10 HB 2.5/31.25/15 HRF
> 105 A 180	HV 30 HB 2.5/62.5/10 HRB
> 180 A 300	HV 50 HB 2.5/187.5/10 HRA
> 300	HV 100 HB 2.5/187.5/10 HRC

Para determinar la dureza aparente de los materiales se utilizó un durómetro de escala Rockwell y Vickers, procediendo según la norma MPIF 43 [21].

Para definir la escala en la que se debe efectuar la medida de la dureza aparente de las probetas, se procede según la norma ISO 4498-1:1990 [22].

La clase de dureza a la cual pertenece la pieza, puede ser determinada previa determinación de la dureza HV5. Las escalas de medidas más apropiadas se seleccionan de la Tabla VIII.

Si después de la prueba inicial de HV 5 hay alguna duda de la clase de dureza a elegir, se debe seleccionar la clase más baja. Las medidas HV5 han sido realizadas en la Universidad Técnica de Viena. En este caso los materiales dependiendo de las condiciones de procesado se medirán en escala HRA ó HRB. Para posibles conversiones de escalas ver Anexo II.

### 2.2.5.2 Ensayos de tracción

La norma ISO 2740-1999 [23], MPIF 10 [24], especifica las dimensiones de la matriz usada para hacer las probetas, y las dimensiones de las probetas para tracción.

Procediendo según la norma ISO 3312:1987 [25], con el fin de caracterizar las propiedades mecánicas fundamentales los materiales han sido sometidos al ensayo de tracción.

El equipo es una máquina electromecánica con una célula de carga de 1000 kN con sistema de adquisición de datos simultáneo. La velocidad de desplazamiento de las mordazas ha sido de 1 mm/min. Las mediciones del alargamiento de la probeta se efectuaron con un extensómetro de longitud inicial de 25 mm y longitud máxima de alargamiento de 12 mm. Se han tomado para cada tipo de mezcla, método de compactación y temperatura de sinterización, 7 probetas.



### 2.2.5.3 Ensayos de flexión en tres puntos

La máquina de ensayos utilizada es la misma que la empleada para los ensayos de tracción. En este caso, siguiendo la norma ISO 3325:1996 [26], análoga a la norma MPIF 41 [27], la velocidad de aplicación de carga es de 2,5 mm/min. Se han realizado en cinco probetas de cada tipo de mezcla (0,2 %C, 0,35 %C y 0,5 %C), método de compactación y temperatura de sinterización.

### 2.2.5.4 Ensayos Charpy

El ensayo Charpy se ha realizado en una máquina monitorizada pudiéndose registrar al final de cada ensayo la evolución fuerza/tiempo durante el impacto. Todos los ensayos se han realizado sobre 5 muestras (estandarizadas según ISO 5754:1978 [28]) para cada tipo de mezcla, método de compactación y temperatura de sinterización (norma MPIF 40, [29]).

Los valores típicos que se pueden obtener de la curva de impacto se describen en la Tabla IX.

Tabla IX. Parámetros que se obtienen de la curva de impacto

E (J)	Wi (J)	Wp (J)	P <sub>max</sub> (kN)	P <sub>y</sub> (kN)
Energía absorbida	Energía necesaria para iniciar la fractura	Energía necesaria para propagarla	Carga Máxima, a la cual nuclea la fractura	Límite elástico

Las propiedades dinámicas dependen de la densidad de sinterizado, de la microestructura, del estado final, etc... Por ello se correlacionarán estos parámetros.

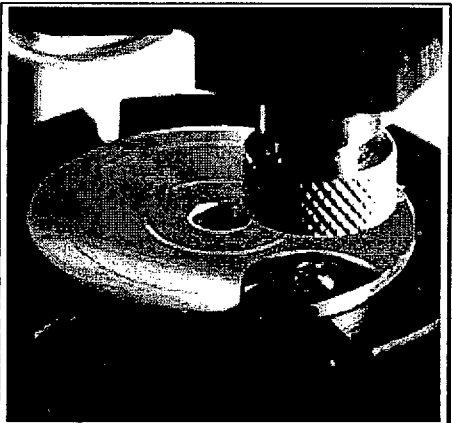
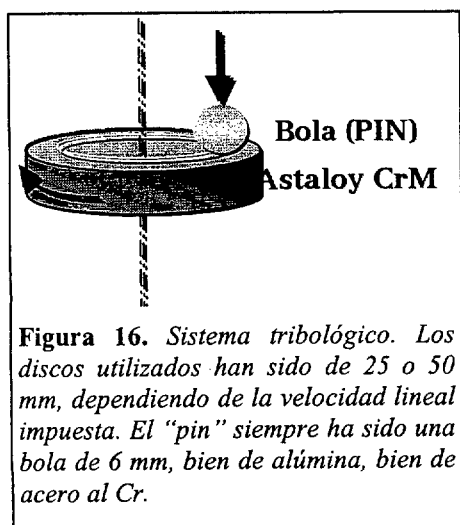


Figura 15. Esquema de un tribómetro pin-on-disc

### 2.2.6 Evaluación de las Propiedades Tribológicas.

Puesto que los niveles alcanzados en las propiedades mecánicas básicas son buenos, este acero puede utilizarse en condiciones de servicio que requieran de una adecuada resistencia al desgaste. Por ello, procediendo según la norma ASTM G99-95a(2000)e1 [30] para, por medio de ensayos “pin-on-disc”, determinar tanto las características de fricción,



**Figura 16.** Sistema tribológico. Los discos utilizados han sido de 25 o 50 mm, dependiendo de la velocidad lineal impuesta. El "pin" siempre ha sido una bola de 6 mm, bien de alúmina, bien de acero al Cr.

como el desgaste del material (Figura 15).

El tribómetro utilizado dispone de un sistema de adquisición de datos que permite registrar la fuerza de rozamiento, y con ello el coeficiente de fricción frente al número de revoluciones.

Se han planificado los ensayos de manera que pudiera ser evaluada la influencia de la carga aplicada sobre todas las variables de procesado del material, y la influencia de la velocidad de ensayo sobre las muestras sinterizadas.

El sistema tribológico se esquematiza en la Figura 16. En este caso el material actúa como disco y se evalúa frente a una bola (pin) que bien puede ser de acero al Cr (dureza 58 HRC) o bien de alúmina (dureza de 22 GPa). Todos los ensayos tienen las condiciones ambientales controladas manteniendo la temperatura entre 20-25°C y la humedad relativa por debajo del 20%.

En cualquier caso, el número de veces que se ha realizado el ensayo ha sido un mínimo de 2 y un máximo de 4.

### 2.2.6.1 Influencia de la carga aplicada

Los materiales sujetos a este tipo de ensayos se recogen en la Tabla X así como sus condiciones de procesado.

**Tabla X.** Materiales y sus condiciones de procesado.

Estado	Condiciones
Sinterizado	$T_{\text{sinterización}} = 1250^{\circ}\text{C}$ durante 60 min, atmósfera: 90 $\text{N}_2 + 10 \text{H}_2$
Templado	0.35% C: $T_{\text{aust}} = 890^{\circ}\text{C}$ ; 0.5% C $T_{\text{aust}} = 870^{\circ}\text{C}$ . Enfriamiento en $\text{N}_2$ a 6 bar presión
Nitrurado	$T_{\text{nitruración}} = 530^{\circ}\text{C}$ , 180 min. Atmósfera: 50 $\text{N}_2 - 48.5 \text{H}_2 - 1.5 \text{CH}_4$ ;
Tratado al vapor	$T_{\text{vapor}} = 520^{\circ}\text{C}$ .

Las condiciones de ensayo han sido diseñadas tratando de estudiar la influencia de las variables de procesado de los materiales. Para ser capaz de hacerlo conjuntamente, primero se han ensayado bajo una carga de 5N con una velocidad de  $0.25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Y para alcanzar unas condiciones más severas la fuerza normal se ha incrementado a 18N con la misma velocidad. En todos los casos, el estado estacionario del coeficiente de fricción (o "steady state") se ha alcanzado suficientemente tras recorrer 1000m (ver Tabla XI) .

Tabla XI. Condiciones de los experimentos.

ESTADO	Velocidad lineal (m/s)	Distancia (m)	Fuerza Normal (N)		Pin
			5	18	
Sinterizado	0.25	> 1000	✓	✓	Bola de Alúmina
Templado			✓	✓	
Nitrurado			✓	✓	
Tratado al vapor			✓	✓	

Tabla XII. Variables estudiadas durante los ensayos.

Variables estudiadas	
Estado de acabado de la probeta	4
Influencia del %C	3
Influencia del método de compactación	2
Influencia de la carga aplicada	2
Influencia de la temperatura de sinterización	2

2.2.6.2 Influencia de la velocidad lineal de ensayo

Todas las probetas empleadas en este estudio, se han sinterizado en Höganäs AB garantizando así el correcto control de la atmósfera durante el proceso. Los materiales que se han escogido para este estudio han sido (Tabla XIII):

Tabla XIII. Materiales y condiciones de sinterización

Asta loy Cr-M	%C	T <sub>sinterización</sub>
	0,2	1120°C
	0,35	
	0,5	
	0,5	1250°C
	0,7	

En este caso de acuerdo con el diámetro de los discos (50 mm) y el máximo de revoluciones que puede alcanzar el equipo, se han seleccionado cuatro velocidades: desde 1, 0,5, 0,25 y 0,1 m/s. En todos los casos, las muestras se han sometido a tres niveles de carga, 5, 10 y 18 N (Tabla XIV).

Tabla XIV. Parámetros de los experimentos para cada composición y temperatura de sinterización

Velocidad Lineal m/s	0,1	Carga Aplicada N	5
			10
			18
	0,25		5
			10
			18
	0,5		5
			10
			18
	1		5
			10
			18

Tabla XV. Variables estudiadas durante los ensayos.

Variables estudiadas	
Velocidad lineal	4
Influencia del %C	3
Influencia de la carga aplicada	3
Influencia de la temperatura de sinterización	2

2.2.6.3 Evaluación del desgaste y de los mecanismos que operan durante el ensayo.

El desgaste ha sido evaluado por medio del *coeficiente de desgaste dimensional*  $k$  <eq. 1 > (definido en el **Anexo I**, apartado Aspectos tribológicos).

<eq. 1> 
$$k = \frac{\text{Pérdida de Volumen}}{\text{Distancia recorrida} \cdot \text{Fuerza Normal}} \mapsto \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

Para evaluar el volumen perdido, todas las probetas se han pesado antes y después del ensayo, y previo a la realización del ensayo se les ha determinado la densidad procediendo según norma. El desgaste en la bola se ha medido con el área de la huella, ya que el cambio de masa que lleva asociado está dentro del rango de precisión de la balanza ( $\pm 0.0001$  g).

No hay una correlación simple entre fricción y desgaste, es muy posible que para un sistema tribológico similar se registren fuerzas de fricción muy similares pero que tengan un comportamiento frente al desgaste muy diferente. Los principales mecanismos de desgaste que se pueden presentar durante un proceso de desgaste por deslizamiento (como es el caso del “pin-on-disc”) son adhesión, tribo oxidación y abrasión. Por ello todas las huellas de desgaste en las muestras se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido, y se les ha medido la microdureza.

Además, con el fin de verificar los mecanismos de desgaste que se hubieran producido durante el ensayo, todas las bolas han sido fotografiadas después del ensayo. Con ello, y utilizando un programa de análisis de imagen (IMAGE PROPLUS 3.0) ha sido posible medir el

área de la huella y verificar la adhesión o abrasión sufrida durante el desgaste.

Es muy importante además, conocer y estudiar el polvo generado durante el desgaste. Procediendo a una recolección cuidadosa tras el ensayo, todos los residuos han sido estudiados mediante microscopia electrónica de barrido, para caracterizar la morfología, y con ensayos de RX, para determinar la composición.

Los residuos generados dependen del estado del material (sinterizado o tratado térmica o termoquímicamente) y revelan importantes datos sobre los mecanismos de desgaste que operan durante el ensayo. Pero en cualquier caso, siempre es importante preguntarse si las partículas de residuo se encuentran en el mismo estado cuando son recogidas o cuando han sido producidas. Pueden, por ejemplo, haber sido deformadas plásticamente con posterioridad por un proceso de laminación, o bien pueden haber cambiado químicamente por oxidación.

Siguiendo este argumento, será también interesante evaluar el residuo generado durante el ensayo a distintas distancias, por ejemplo, 200, 400, 600, 800, y 2000 m. Este caso ha sido estudiado en las probetas nitruradas pues son en las que más claramente se puede detectar este cambio dada la naturaleza tan superficial de este tratamiento.

Todos los resultados deberán estudiarse conjuntamente con la microdureza y microestructura de los distintos materiales para verificar el efecto de la homogeneidad microestructural en las probetas tratadas térmica y termoquímicamente.

### *2.2.7 Fractografía*

Con fin de averiguar los diferentes micromecanismos que operan en probetas ensayadas a tracción, flexión o impacto, una vez ensayadas, se les ha cortado (en seco si se requería) la zona próxima a la fractura y han sido examinadas por microscopía electrónica de barrido, y en algunos casos con microscopía óptica para determinar la deformación tras la rotura.

Para evitar cualquier otro tipo de alteración en la superficie de fractura, como procesos de corrosión posteriores, se ha procurado observar las superficies recién ensayadas.

## Referencias

- 1 Karin Hallhagen, O. Thornebladh, H. Strosstöm. "The influence of lubricants in Powder Compaction". European Conference and advances in structural PM components. Munich 1997. p: 59-69.
- 2 ISO 4490. "Metallic Powders: Determination of Flowability by means of a calibrated funnel"
- 3 ISO 3923:1979. "Metallic Powders: Determination of apparent density: I: Funnel Method".
- 4 ISO 4497. "Metallic Powders: Determination of particle size by dry sieving".
- 5 Metal Powder Industries Federation (MPIF). Standard 03. "Determination of Flow rate of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus". 1985.
- 6 MPIF Standard 04. "Determination of Apparent density of Free-Flowing Metal Powders Using The Hall apparatus". 1985.
- 7 MPIF Standard 05. "Determination of Sieve Analysis of Metal Powders". 1985.
- 8 Gordon Dowson. "Powder Metallurgy: The process and its products". 1990. p:19-45
- 9 Andrej Sálak, "Ferrous Powder Metallurgy". 1995. Pp:73. Pp:137-145.
- 10 B. Lindqvist. "Chromium alloyed Steels – A new Powder Generation"..Proc. of Euro PM'01, Nice. 2001. Vol I, Pp:13-21
- 11 J. Arvidsson "On-line measurements of Sintering Atmospheres". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998 Vol 2, pp: 253-260
- 12 Caroline Lindberg. "Mechanical Properties of a Water atomised Fe-Cr-Mo Powder and how to sinter it". Procc. Advances in PM & Particulate Material , Vol 13 pp: 13-89:13-96.
- 13 U. Engström, "Influence of sintering Temperature on Porperties of Low Alloyed High Strength P Materials". International Conf. On Powder Metallurgy & Particulate Materials, New Orleans, 2001.
- 14 Developed in Brite / Euram Proyect 3. NETFORM BRPR 980626. 1998-2001
- 15 H. Danninger, E. Wolfsgruber, R. Ratzi. "Gas Formation during Sintering of PM Steels Containing Carbon".Euro PM97, Munich, pp:99-106
- 16 H. Danninger, C. Griel, G. Leitner, K. Jaenicke-Rössler: "De-gassing during sintering of different Fe and Fe-0.8%C powder Compacts". Proc. 1998 PM World Congress, Granada, EPMA, Shrewsbury (1998) Vol 2, 342.
- 17 ISO 2738:1999. "Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Permeable sintered metal materials -- Determination of density, oil content and open porosity"
- 18 MPIF Standard 42. "Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powder Products".
- 19 CD product of the European Commission's Leonardo Da Vinci Programme. "Powder Metallurgy. Materials, Processes and applications". EPMA 2000.

- 20 American Society for Testing and Materials Test Method E384-99 Standard. "Test Method for Microindentation Hardness of Materials"
- 21 American Society for Testing and Materials Test Method B721-91(1999) Standard. "Standard Test Method for Microhardness and Case Depth of Powder Metallurgy (P/M) Parts"
- 22 MPIF Standard 43. "Determination of Hardness of Powder Metallurgy Products". 1991.
- 23 ISO 4498-1:1990. "Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Determination of apparent hardness -- Part 1: Materials of essentially uniform section hardness"
- 24 ISO 2740:1999. "Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Tensile test pieces".
- 25 MPIF Standard 10. "Tension test Specimens for pressed and & Sintered Metal Powders". 1963.
- 26 ISO 3312:1987. "Sintered metal materials, excluding hardmetals – Determination of Young Modulus"
- 27 ISO 3325:1996. "Sintered metal materials, excluding hardmetals – Determination of transverse rupture strength"
- 28 MPIF Standard 41. 1991 "Determination of transverse rupture strength of powder Metallurgy Materials".
- 29 ISO 5754:1978. "Sintered metal materials, excluding hardmetals – Unnotched impact test piece".
- 30 MPIF, Standard 40. 1991 "Impact Energy of Unnotched Powder Metallurgy Test Specimens".
- 31 American Society for Testing Materials (ASTM) G99-95a(2000)e1. "Standard test methods for wear testing with a pin-on-disc apparatus".







# Resultados y Discusión



Capítulo III

3.1 PROPIEDADES TÉRMICAS del ACERO PREALEADO Fe-3Cr-0,5Mo 113

3.1.1 Análisis térmico ..... 113

3.1.1.1 Ensayos de STA ..... 114

    a. Ensayos en Atmósfera de Argón ..... 114

    b. Ensayos en Atmósfera de 90N<sub>2</sub>+10 H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>..... 118

3.1.2 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno..... 120

CONCLUSIONES..... 122

REFERENCIAS..... 123



## CAPÍTULO III

### 3.1 Propiedades térmicas del acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo

El análisis térmico y el análisis químico constituyen unas herramientas eficaces cuando se requiere un seguimiento de la evolución con la temperatura del comportamiento de los aceros.

#### *3.1.1 Análisis térmico*

Puesto que las reacciones que sufre el material durante un proceso térmico, son respuesta directa de la atmósfera empleada y de su composición, se han utilizado dos técnicas simultáneas para realizar este estudio, que conjuntamente se denominan análisis térmico simultáneo, STA (ver Anexo I, 1.2.1 Estudio de las transformaciones de fase con STA).

### 3.1.1.1 Ensayos de STA

La influencia del hidrógeno como agente reductor se ha intentado demostrar utilizando diferentes atmósferas en los ensayos, esto es, una atmósfera inerte (Ar) y la atmósfera propuesta para el proceso de sinterización ( $90\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2\text{-}0,1\text{CH}_4$ ). En estudios previos, a  $1120^\circ\text{C}$  y bajo esta atmósfera, Lindberg [1] demuestra como una presión parcial de oxígeno  $> 10^{-18}$  atm es suficiente para producir la oxidación del cromo. Por ello, teniendo en cuenta todas las fuentes de oxígeno, hay que reducir primero el óxido superficial de las partículas para favorecer la difusión, y evitar que la atmósfera alcance esa presión parcial de oxígeno crítica.

En esta parte del trabajo, y con el fin de no influir sobre la etapa de sinterización, todos los ensayos han sido realizados sobre probetas compactadas a 700MPa.

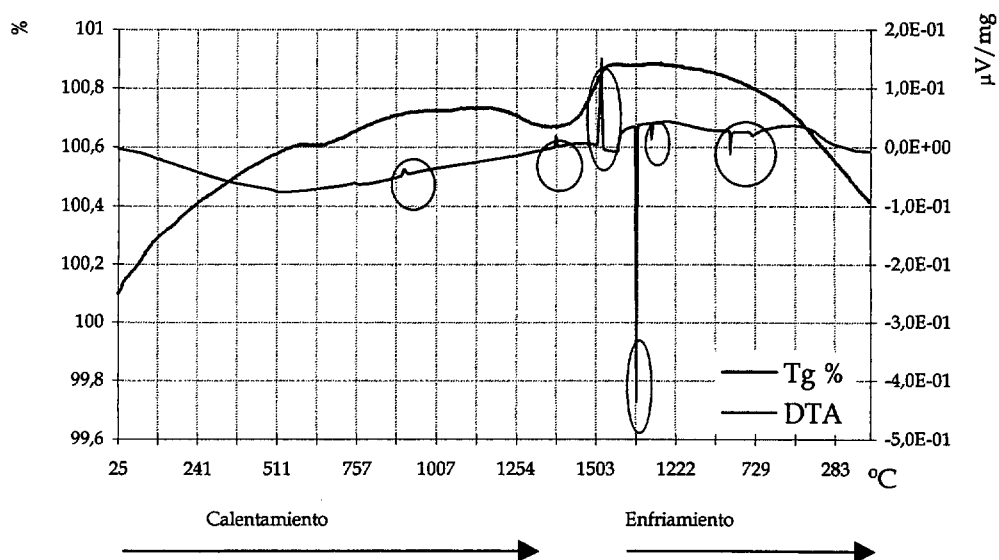
Todos los experimentos se han llevado hasta  $1550^\circ\text{C}$  para poder alcanzar el punto de fusión de la aleación. La velocidad de la rampa de calentamiento y enfriamiento ha sido de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Puesto que los cambios de masa y entalpía ocurren de manera paralela, combinando ambas gráficas (DTA-TG) es posible distinguir entre la transformación de fase y la oxidación. Las transformaciones de fase se detectan con un pico en la gráfica de DTA pero sin tener asociado un cambio de masa en la curva TG. Sin embargo, aunque teóricamente sea posible distinguir entre la oxidación (pico exotérmico) y una transformación de fase (pico endotérmico en el calentamiento y exotérmico en el enfriamiento, ver Anexo I), puesto que el proceso de oxidación es continuo y la inercia del sistema durante el calentamiento no permite obtener una buena línea base, es muy difícil distinguir entre las distintas reacciones en las curvas de DTA [2, 3, 4]. Por ello, para estudiar las transformaciones de fase, se han elegido los cambios durante el enfriamiento.

#### a. Ensayos en Atmósfera de Argón

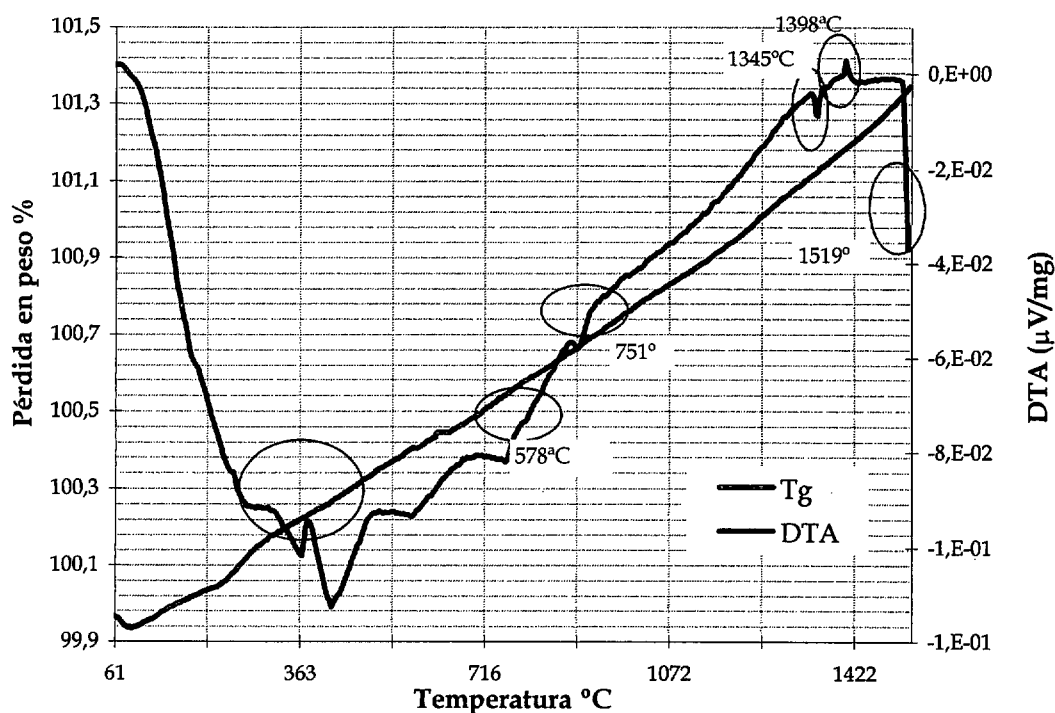
Con el fin de comparar, localizar e interpretar adecuadamente las reacciones, primero se ha ensayado una muestra patrón de hierro (Figura 1).

Los dos primeros picos de la curva DTA durante el calentamiento corresponden a las transformaciones de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  y  $\gamma \rightarrow \delta$  respectivamente, el tercero es el correspondiente a la fusión del hierro. Durante el enfriamiento se produce primero la solidificación y posteriormente las otras dos reacciones de transformación. Si bien las temperaturas a las que ocurren son ligeramente menores.



**Figura 1.** STA del patrón de hierro en Argón. Picos durante el calentamiento: a 914°C transformación  $\alpha \rightarrow \gamma$ ; a 1389°C transformación  $\gamma \rightarrow \delta$ , fusión a 1515°C. Picos durante el enfriamiento: solidificación 1471°C, a 1370°C  $\delta \rightarrow \gamma$  y a 883 °C  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Para el caso del prealeado Fe-3Cr-0,5Mo sin ningún tipo de adición de grafito, los resultados de las curvas de DTA-TG ofrecen algunos datos interesantes (Figura 2).



**Figura 2.** Análisis Térmico Simultáneo, en atmósfera de Argón, del acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo sin adición de grafito, compactado a 700MPa.

Analizando el proceso de calentamiento, la ganancia creciente de masa que muestra la termogavimetría, puede asociarse con un proceso de oxidación que se inicia (según los picos de la curva DTA) en torno a los 350°C. Conforme aumenta la temperatura, aparecen picos endotérmicos correspondientes a la reacción eutéctica a 751°C, la línea de solvus, la reacción peritética, y por último se alcanza la fusión (el último pico endotérmico) en torno a los 1520°C.

El diagrama de equilibrio de este acero prealeado ha sido estimado por Yu [5] a través de cálculos termodinámicos y utilizando el programa Termo-Calcul [6] (Figura 3). Cabe destacar el contenido en carbono tan bajo del eutectoide, la temperatura de esta reacción, y los distintos campos bifásicos que se atravesarían en un proceso de calentamiento-enfriamiento.

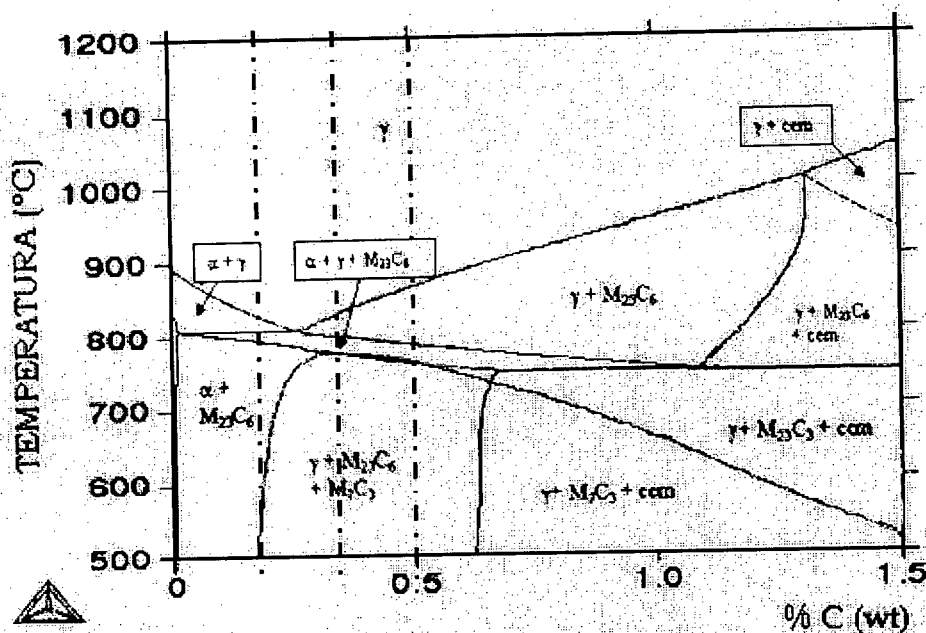
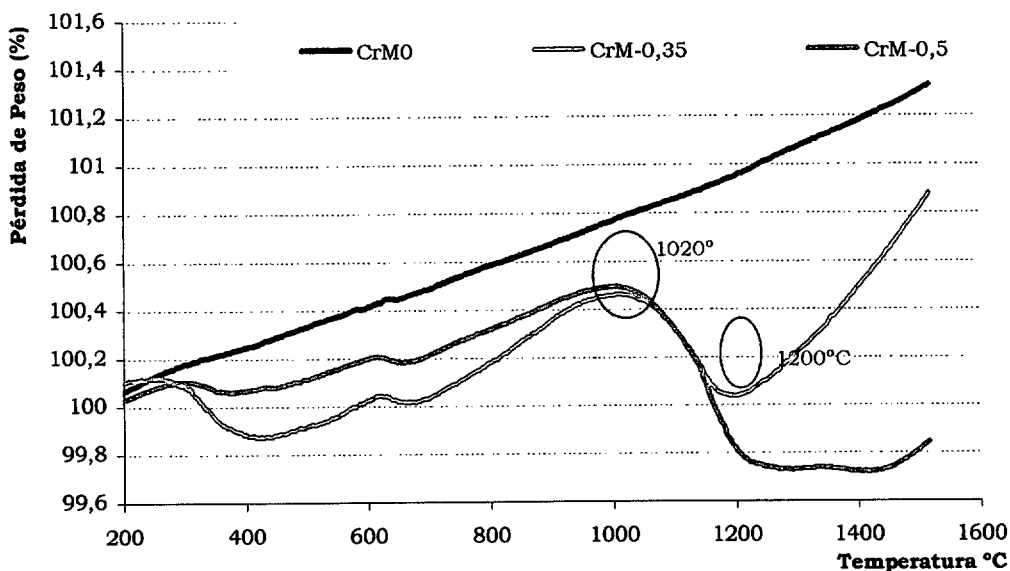


Figura 3. Diagrama de fases del sistema (Fe-3Cr-0,5Mo)-C según [5]. Se ha señalado las tres adiciones de grafito de manera representativa

En Argón (Figura 4) es posible detectar claramente el efecto de las adiciones de grafito como agente reductor.

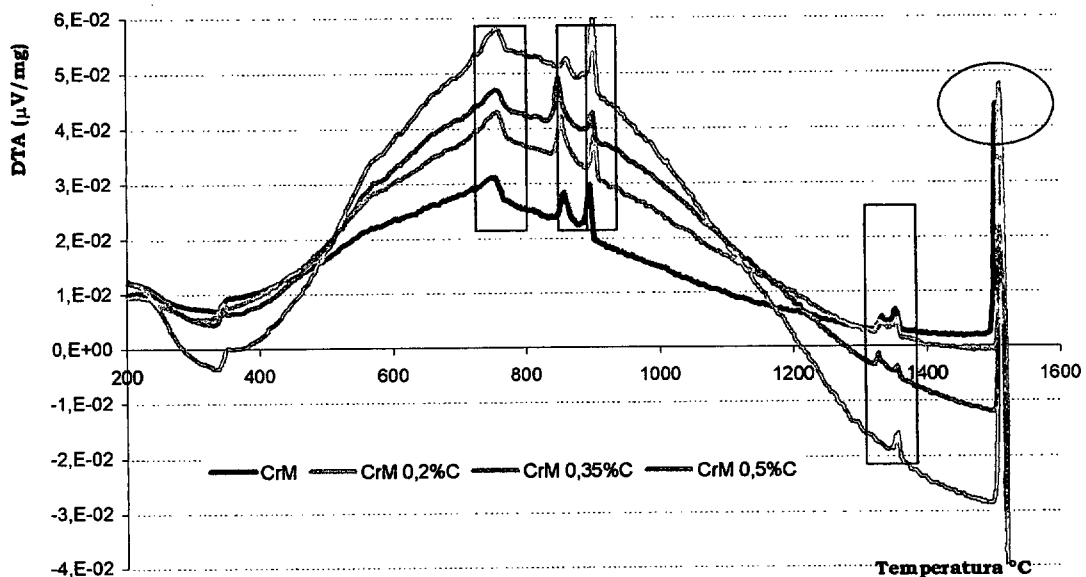
Cuando el acero prealeado no tiene grafito, la masa aumenta continuamente con la temperatura, lo cual significa que incluso el Argón tiene una presión parcial de oxígeno suficiente como para que se produzca la oxidación de las probetas. La presencia de grafito hace que la oxidación se detenga en torno a los 1020°C, lo que significa que el carbono está actuando como agente reductor durante el proceso de sinterización.





**Figura 4.** Termogavimetrías del Acero prealeado, en función de los distintos contenidos en carbono. En atmósfera inerte de Argón.

En la Figura 5 se muestran los resultados del análisis térmico diferencial (DTA) según varía el contenido en grafito añadido al Astaloy CrM. Se ha optado por las curvas que se obtienen durante el enfriamiento al ofrecer una mejor resolución de los picos, en este caso todos exotérmicos.



**Figura 5.** Curvas DTA para Astaloy CrM con distintos contenidos en carbono en atmósfera inerte de Argón.

Por ello, comenzando desde la derecha, se detecta el punto de solidificación (en torno a 1510°C), posteriormente, la reacción peritética, y después se detectan tres picos. Según el diagrama de fases propuesto por Yu [5], el primero correspondería a la línea de solvus del campo bifásico de  $\alpha+\gamma$ , la siguiente a la reacción eutectoide, y la última otra línea de solvus del campo en el cual aparecen los carburos  $M_{23}C_6$ .

## b. Ensayos en Atmósfera de $90N_2+10 H_2+CH_4$

Ahora hay que considerar la acción de dos agentes reductores, el hidrógeno de la atmósfera y el grafito en la mezcla. De nuevo la presión parcial de oxígeno es suficientemente alta como para causar la oxidación, tal y como se comprueba en las curvas TG (Figura 7). La pregunta ahora es, si bajo  $90N_2+10 H_2$  y a pesar del oxígeno en la atmósfera, la reacción de reducción que produce el grafito es suficiente para prevenir la oxidación del cromo durante la sinterización del prealeado Fe-3Cr-0,5Mo.

De la misma manera que se ha estudiado el comportamiento durante el calentamiento, se muestra ahora con detalle el proceso de enfriamiento registrado para el prealeado sin adición de grafito (Figura 6).

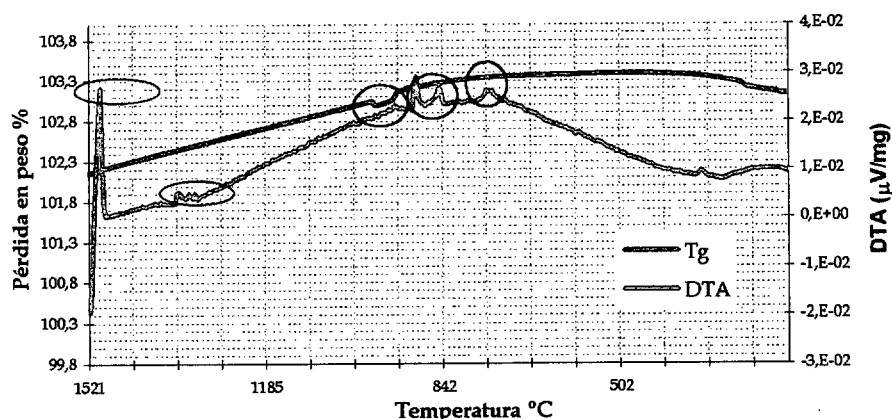


Figura 6. Fe-3Cr-0,5Mo prealeado sin adición de carbono.

Después de la solidificación, la masa sigue aumentando de manera continua, detectándose los picos exotérmicos correspondientes a transformaciones de fase (sin variación asociada en el cambio de masa).

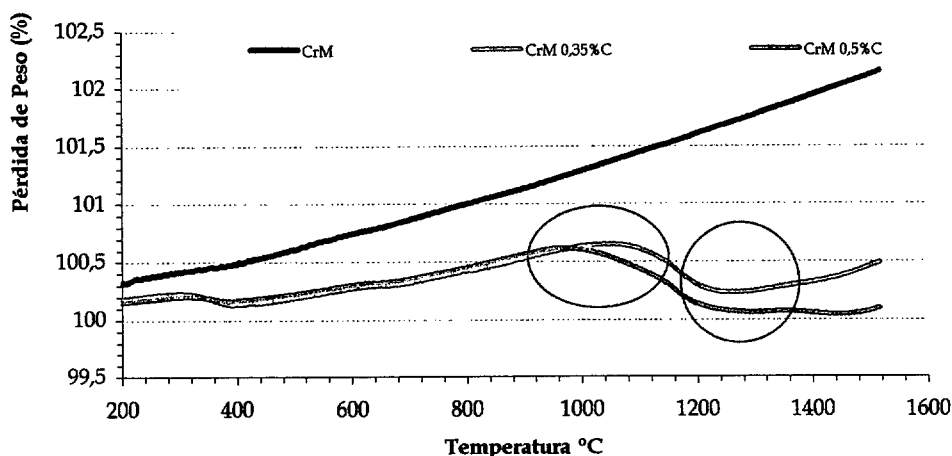


Figura 7. Curvas termogavimétricas del prealeado Fe-3Cr-0,5Mo+[0, 0.35, ó 0.5]% C en atmósfera de  $90N_2+10 H_2+CH_4$ .

Alrededor de 928°C aparece, asociado a un cambio en la ganancia de masa, un pico exotérmico correspondiente a una reacción de oxidación. A través de esta gráfica (Figura 6) se constata cómo el acero sigue teniendo riesgo de oxidación también durante el proceso de enfriamiento.

Al igual que en la Figura 4, las ganancias de masa que muestran las curvas de TG (Figura 7) indican claramente el efecto de las adiciones de grafito. Bajo esta atmósfera la cantidad de grafito añadido hace evolucionar al sistema de manera diferente. Con 0,35%C, la oxidación continúa hasta temperaturas cercanas a los 1080°C, y cuando se alcanzan los 1280°C comienza de nuevo la oxidación del acero (cuando este se debe encontrar en fase  $\gamma$ ). Aumentando hasta 0,5%C se consigue detener la oxidación a una temperatura cercana a los 980°C, y según se ve en la curva, no se produce ninguna otra ganancia de masa cuando aumenta la temperatura. Parece pues, que el efecto combinado de la atmósfera y un contenido adecuado de grafito, mejoran el comportamiento del material.

La Figura 8 recoge los resultados del análisis térmico diferencial (DTA) según varía el contenido en grafito añadido al polvo prealeado. Análogamente a la evolución que se aprecia en la Figura 5, y leyendo de derecha a izquierda, se detecta el punto de solidificación, esta vez a menores temperaturas (en torno a 1507°C), posteriormente, se ha detectado los mismos picos asociados a reacciones y líneas de solvus. Si bien, para esta atmósfera dado su carácter más reductor, los picos están ligeramente desplazados a menores temperaturas (decenas de grados) con respecto al caso de atmósfera de Ar.

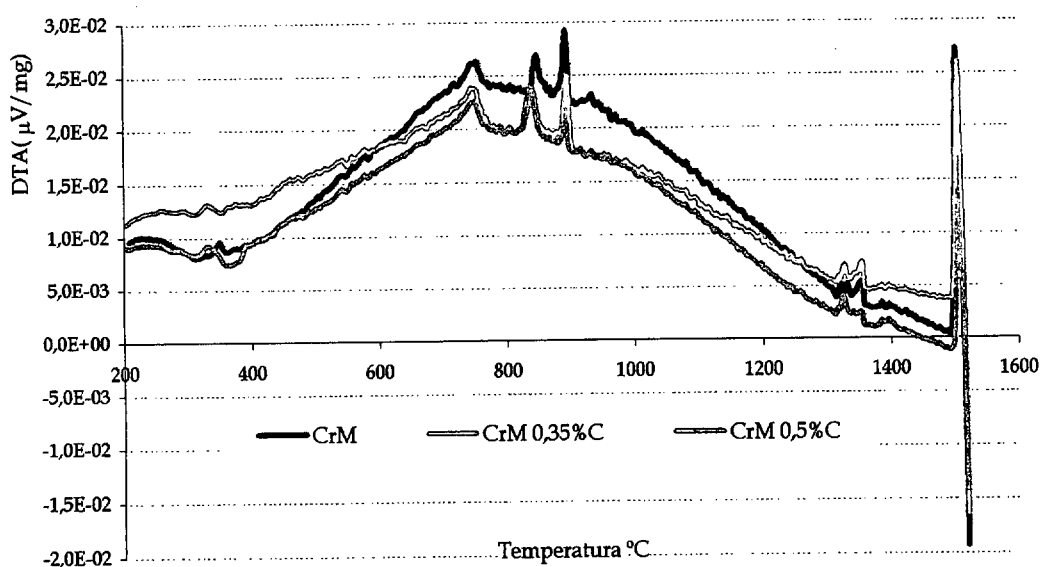


Figura 8. Curvas DTA del prealeado Fe-3Cr-0,5Mo + [0, 0.35, ó 0.5]%C en atmósfera de 90N<sub>2</sub>+10 H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>.

### 3.1.2 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno

Para evaluar la oxidación y descarburación de las probetas es necesario medir el contenido en carbono y oxígeno tras la sinterización. De estos análisis previos se detecta como las pérdidas de carbono más severas van acompañadas de una relevante reducción de la cantidad de oxígeno. Este fenómeno ocurre en las probetas sinterizadas a 1250°C, mientras que en las probetas sinterizadas a 1120°C sólo se aprecia una ligera descarburación manteniéndose elevados los contenidos en oxígeno (Tabla I). Esto lleva a pensar que la reducción del oxígeno en las probetas se produce con más eficacia a 1250°C y se debe principalmente al carbono presente en la muestra, más que al hidrógeno de la atmósfera.

Tabla I. Análisis químico de las muestras en probetas de impacto sinterizadas en atmósfera de 90N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0,1CH<sub>4</sub> con una velocidad de enfriamiento de 0,04°C/s..

Condiciones de Sinterización	%C <sub>nominal</sub>	%C <sub>combinado</sub>	%O	%N
1120°C 30min	0.2	0.18	0.14	0,089
	0.35	0.34	0.14	0,087
	0.5	0.49	0.13	0,069
1250°C 60min	0.2	0.07	0.04	0,071
	0.35	0.26	0.03	0,063
	0.5	0.30	0.04	0,052

Sería posible sospechar además, una posible nitruración del material (dada la afinidad del cromo por este elemento). Sin embargo, las medidas de nitrógeno tras la sinterización, reflejadas en la Tabla I, revelan como, bajo esta concentración y presión de nitrógeno en la atmósfera de sinterización, no es retenido por el acero en forma de nitruros.

También se ha analizado el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el contenido de oxígeno y carbono combinado. En el caso de las probetas enfriadas a mayor velocidad, los contenidos de oxígeno son superiores así como menores los de C<sub>combinado</sub> (Tabla II) lo que, independientemente de la microestructura final, modificará el comportamiento de las propiedades mecánicas. A 1120°C, como el proceso de reducción es incompleto, la difusión se ve inhibida por la capa de óxido superficial de las partículas. Lo que conlleva unos contactos entre partículas más pobres.

**Tabla II.** Contenido en oxígeno y carbono combinado cuando las probetas, tras la sinterización, tienen distinta velocidad de enfriamiento.

Condiciones de Sinterización	%C <sub>nominal</sub>	0,25°C/s		0,04°C/s	
		%C <sub>comb.</sub>	%O	%C <sub>comb.</sub>	%O
1120°C 30min	0.2	0,21	0,52	0,28	0,29
	0.35	0,35	0,28	0,36	0,22
	0.5	0,49	0,58	0,47	0,19
1250°C 60min	0.2	0,18	0,12	0,13	0,02
	0.35	0,25	0,07	0,28	0,01
	0.5	0,38	0,03	0,44	0,01

A pesar de reducir la porosidad en general, y la cantidad de poros intercomunicados, así como modificar su morfología, el proceso de compactación es una variable que apenas influye en el proceso de reducción, tal y como se desprende de los valores de C<sub>combinado</sub> y Oxígeno de la Tabla III.

**Tabla III.** Contenido en oxígeno y carbono dependiendo del proceso de compactación, una vez que las probetas han sido sinterizadas y enfriadas a 0,04°C/s.

Condiciones de Sinterización	%C <sub>nominal</sub>	Compactación en frío		Compactación de polvos precalentados	
		%C <sub>comb.</sub>	%O	%C <sub>comb.</sub>	%O
1120°C 30min	0.2	0,28	0,29	0,29	0,31
	0.35	0,36	0,22	0,37	0,26
	0.5	0,47	0,19	0,49	0,22
1250°C 60min	0.2	0,13	0,02	0,13	0,07
	0.35	0,28	0,01	0,29	0,06
	0.5	0,44	0,01	0,4	0,05

## Conclusiones

### Análisis Térmico

- ✦ Los análisis térmicos STA en Argón permiten demostrar que el carbono **actúa como principal agente reductor** durante el proceso de sinterización.
- ✦ Cuando los experimentos se realizan en  $90\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2\text{-}0,1\text{CH}_4$ , la contribución del hidrógeno al proceso de reducción se nota para altas temperaturas, donde evita que se produzcan nuevas oxidaciones.
- ✦ Incluso en atmósfera de Argón, se detecta ganancia de peso (oxidación), aunque en este caso las ganancias sean menores que en el caso de los ensayos efectuados en  $90\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2\text{-}0,1\text{CH}_4$ .
- ✦ Las curvas de DTA permiten conocer las temperaturas de transformación del acero. La atmósfera puede hacer que las temperaturas se desplacen, puesto que el contenido en carbono y oxígeno dependen del tipo de atmósfera de sinterización.

### Análisis Químico

- ✦ Los resultados del análisis químico del oxígeno y carbono combinado confirman los resultados mostrados en las curvas DTA-TG, es decir, el carbono **es el principal agente reductor** durante la sinterización.
- ✦ Se comprueba como a mayores velocidades de enfriamiento el contenido de oxígeno combinado es mayor al tener menos tiempo de reducción.
- ✦ El tipo de compactación utilizada (en frío o de polvos precalentados) no es un parámetro influyente en la composición final del acero.
- ✦ Analizando el contenido en nitrógeno se observa como para esa presión y concentración de nitrógeno, el acero no retiene especialmente al nitrógeno.

## Referencias

- 1 C. Lindberg. "Mechanical Properties of a Water atomised Fe-Cr-Mo Powder and how to sinter it" *Advances in PM & Particulate Material* .1999. Vol 13 pp: 13-89:13-96
- 2 Robert F. Speyer, "Thermal Analysis of Materials", 1994
- 3 Ferenc Paulik, "Special Trends in Thermal Analysis". 1995.
- 4 M.H. Braga, L. F. Malheiros, JMV, Macjado, O.M. Freitas. "Relationship between the DTA peak and the Phase diagram: symbiosis between a thermodynamic database and DTA curve". *Proceedings of Advances in Materials and Processing Technologies*. 1997. Pp: 57-61
- 5 Y. Yu, "Thermodynamic and Kinetic Behaviour of Astaloy CrM" *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*, Pp:911- 914.
- 6 B. Sundman, B. Jansson and J-O. Andersson, *Calphad*, Vol 9, N° 2, (1985) 153.





Capítulo IV

**4.1 Propiedades Básicas del Acero de Baja Aleación Fe-3Cr-0.5Mo-0.xC ..... 127**

4.1.1 Aspectos Microestructurales..... 128

4.1.1.1 Porosidad ..... 128

    a. Morfología y dimensiones de la porosidad..... 130

4.1.1.2 Metalografía..... 134

4.1.2 Propiedades Físicas ..... 136

4.1.2.1 Densidad..... 136

4.1.2.2 Variación dimensional ..... 137

4.1.3 Propiedades Mecánicas ..... 138

4.1.3.1 Ensayo de tracción..... 141

4.1.3.2 Ensayo de flexión..... 142

4.1.3.3 Ensayo Charpy ..... 143

4.1.4 Fractografía ..... 145

4.1.4.1 Fractografía del acero bajo cargas estáticas ..... 146

    a. Probetas de Flexión..... 146

    b. Probetas de Tracción..... 146

        b.1 Sinterización a 1120°C ..... 147

        b.2 Sinterización a 1250°C ..... 148

4.1.4.2 Fractografía del acero bajo cargas dinámicas ..... 149

    a. Probetas de impacto..... 149

        a.1 Sinterización a 1120°C ..... 150

        a.2 Sinterización a 1250°C ..... 150

**Conclusiones..... 152**

**Referencias..... 155**



## CAPÍTULO IV

### 4.1 Propiedades Básicas del acero de baja aleación Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC

Una vez estudiado el comportamiento térmico del material, el siguiente objetivo es desarrollar al máximo las prestaciones del polvo de partida. Para ello, se han tenido en cuenta diferentes parámetros de proceso que se puedan emplear para el conformado de piezas, así como diferentes adiciones de grafito. Con todo ello, se persigue conocer el efecto de todas las variables para poder elegir las condiciones óptimas, cuando se deban alcanzar requisitos específicos en función de la aplicación final de la pieza.

Como el último responsable del comportamiento de un material pulvimetalúrgico es la porosidad, en esta Tesis se ha actuado sobre ella modificando y comparando diferentes parámetros de procesado. La compactación de polvos precalentados y la sinterización a elevada temperatura modifica las características de la porosidad. La morfología heredada del proceso de compactación se verá potenciada en el proceso de sinterización. Si además la sinterización se realiza a 1250°C, el efecto es mucho más marcado.

Además se ha comprobado el efecto que, sobre la microestructura y propiedades finales, tiene la velocidad de enfriamiento durante el proceso de sinterización, 0.04 °C/s si se ha realizado en un horno

tubular cerrado, y  $0.25^{\circ}\text{C/s}$  cuando se ha realizado en un horno con empujadores.

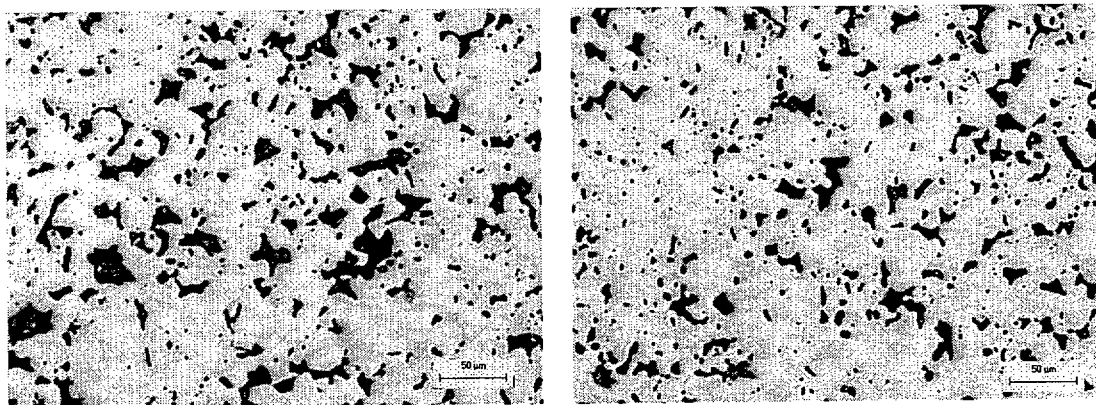
#### *4.1.1 Aspectos Microestructurales.*

En los materiales pulvimetalúrgicos es tan importante conocer la microestructura, como conocer la distribución, forma y tamaño de los poros, responsables últimos de todas las propiedades del material [1, 2].

##### **4.1.1.1 Porosidad**

En la preparación metalográfica de la mayoría de las muestras sinterizadas, los poros se enmascaran durante el desbaste y el pulido, y por ello se requiere una cuidadosa y específica preparación. Es necesario no deteriorar los contornos de los poros y que no queden ocluidos por restos de material. La porosidad está íntimamente vinculada a la presión de compactación y la densidad de la probeta, esta última relacionada con el tipo de compactación (en frío o de polvos precalentados). En este trabajo las probetas se han compactado siempre a 700MPa.

En la Figura 1, se puede observar la diferencia entre ambos métodos de compactación (compactación en frío y de polvos precalentados) para un mismo acero. Al compactar en caliente la porosidad es más pequeña, más redondeada y aparece en menor cantidad [3].



**Figura 1.** Porosidad de probetas con 0.5%C sinterizadas a  $1250^{\circ}\text{C}$ . Izq. compactada en frío y a la dcha. de polvos precalentados.

Hay que entender que la densidad, y tanto la porosidad abierta como la total, están también ligadas con el tipo de geometría de la probeta sobre las que se ha medido. En este caso y para realizar este estudio, se han elegido probetas de disco sinterizadas con enfriamiento lento.

Las densidades de sinterización aumentan con la compactación de polvos precalentados y con la sinterización a alta temperatura, existiendo entre ambas variables un efecto sinérgico. El aumento que produce la sinterización a 1250°C se potencia cuando las probetas han sido compactadas con los polvos precalentados. Sin embargo, la mejora que introduce la compactación de polvos precalentados es mayor que la que produce la sinterización a 1250°C. El carbono añadido apenas influye en los valores de densidad.

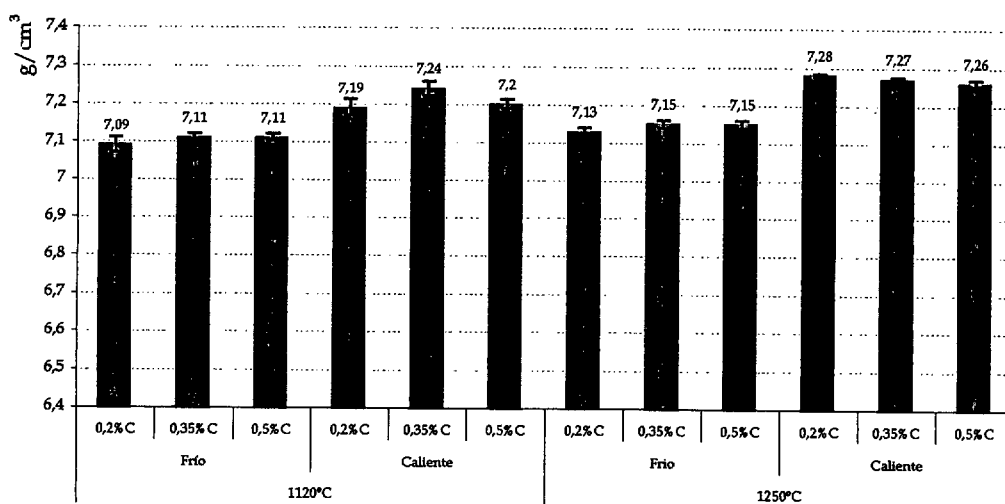


Figura 2. Densidad de probetas de disco sinterizadas con velocidad de enfriamiento lenta. El carbono definido es, en este caso, el carbono añadido.

Otra manera de entender la densificación que se produce es a través de la porosidad total. En este caso en la Figura 3 se confirma la misma tendencia que se ha verificado en la Figura 2. De nuevo, para la porosidad total, la compactación en caliente se muestra más efectiva que la sinterización a 1250°C.

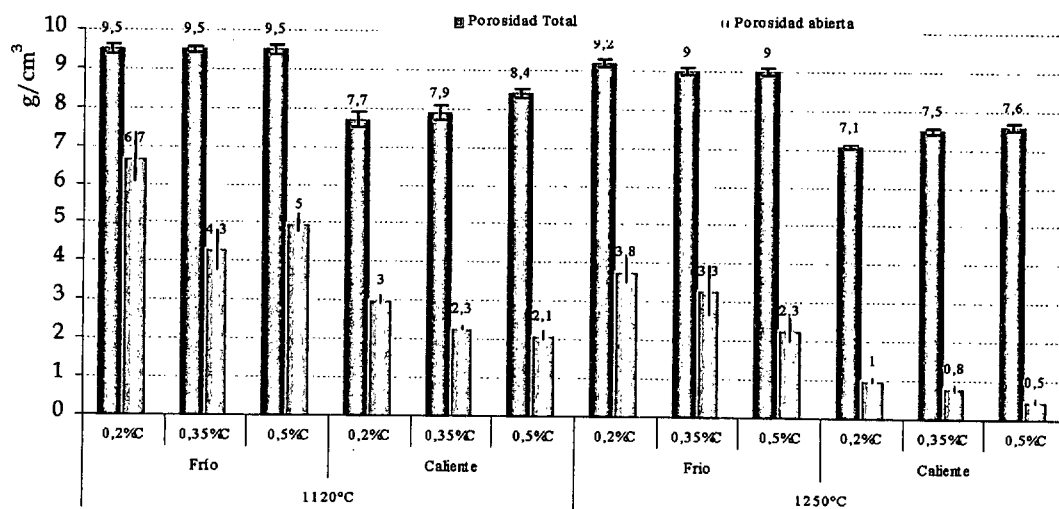
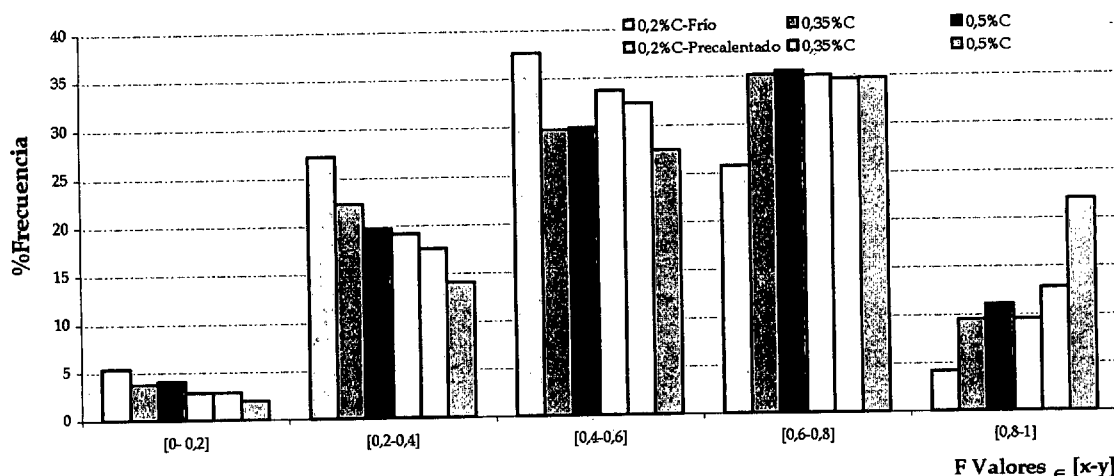


Figura 3. Porosidad total y abierta de probetas de disco sinterizadas con velocidad de enfriamiento lenta. De nuevo se ha considerado el carbono añadido.

En la porosidad abierta parece que tiene más repercusión la temperatura de sinterización. La porosidad abierta tiene un especial significado cuando se evalúan las propiedades mecánicas dinámicas. La sinterización a elevada temperatura hace disminuir significativamente la porosidad abierta, algo que se ve realzado con la compactación de polvos precalentados, alcanzándose casi porosidad cerrada cuando el acero se procesa con ambos parámetros. Sin embargo, este método de compactación no produce un efecto tan remarcable cuando el acero se sinteriza a 1120°C.

#### a. Morfología y dimensiones de la porosidad

La porosidad de las probetas se ha caracterizado mediante análisis de imagen, a través del factor de forma - $F_{\text{círculo}}$ -definido como la relación  $[\frac{4\pi \text{Área}}{\text{perímetro}^2}]$ , y el diámetro medio, esto es, el diámetro del círculo de área equivalente-  $D_{\text{círculo}}$ -. De esta manera se consigue una idea sobre la forma y el tamaño de los poros.



**Figura 4.** Frecuencia del factor  $F_{\text{círculo}}$  en función del proceso de compactación y del contenido en carbono añadido para probetas sinterizadas a 1120°C.

Comparando la Figura 4 y la Figura 5 se observa como, para similares composiciones y proceso de compactación, los poros son más redondeados cuando se sinteriza a 1250°C.

Además, para la misma temperatura de sinterización y mismo tipo de compactación, se acumulan más poros con valores del factor  $F_{\text{círculo}}$  cercanos a uno, cuanto mayor es el contenido en carbono. La difusión se ve mejorada con la presencia un mayor contenido en grafito al permitir una mayor reducción de la capa de óxido de las partículas y mejorar con ello la sinterización. Al mismo tiempo, se permite alcanzar un estadio de sinterización más avanzado de poros más redondos. En general, a ambas temperaturas de sinterización, los poros más

redondeados se consiguen para las probetas de mayor contenido en carbono, compactadas con polvos precalentados.

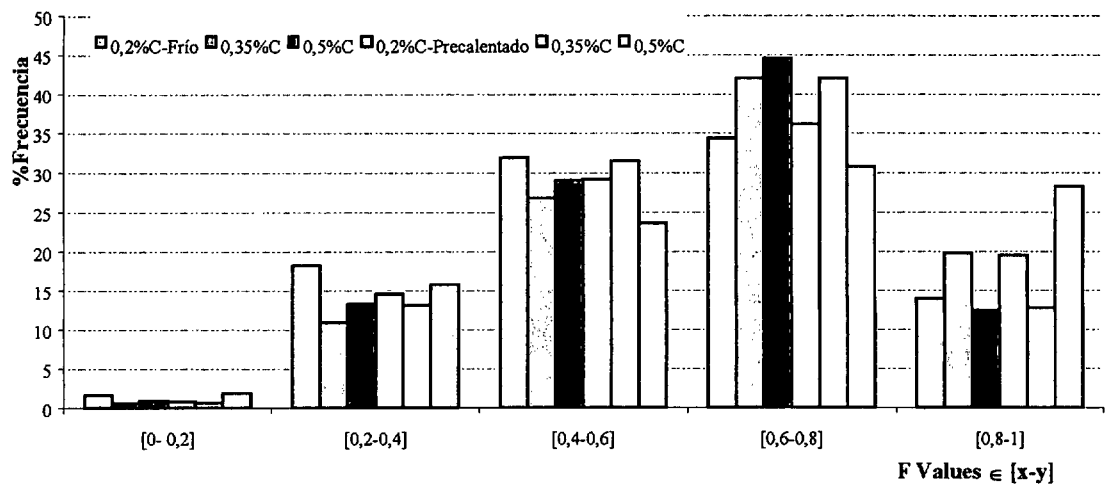


Figura 5. Frecuencia del factor  $F_{circulo}$  en función del proceso de compactación y del contenido en carbono añadido, para probetas sinterizadas a 1250°C.

Además de la forma de los poros conviene conocer el tamaño de los mismos. A 1120°C, Figura 6, la gran mayoría de poros tienen un tamaño aproximado de 5  $\mu\text{m}$ . El aumento del contenido en carbono parece favorecer una porosidad de mayor tamaño.

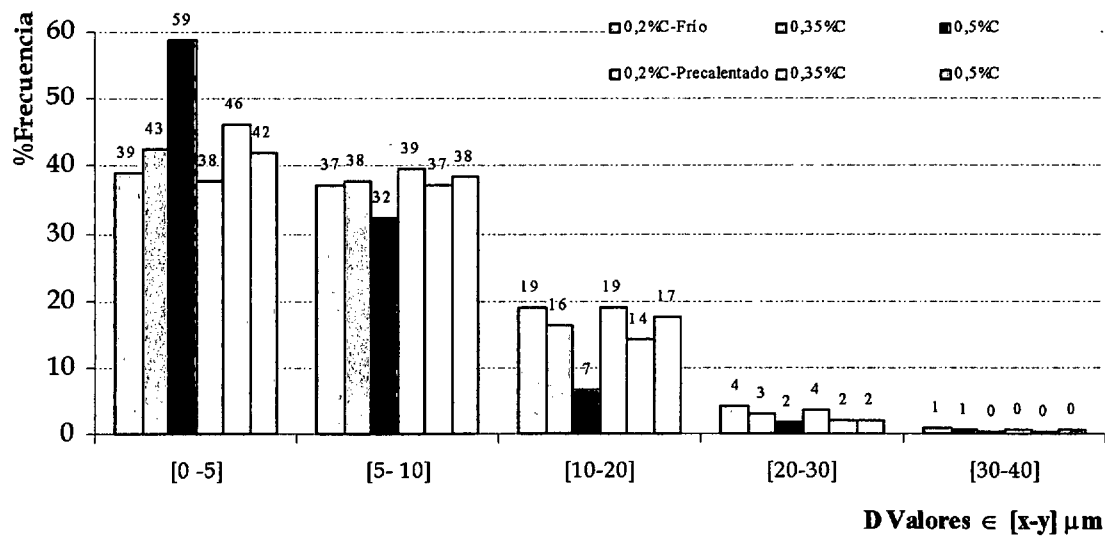


Figura 6. Tamaño de los poros representado como  $D_{circulo}$  en función del proceso de compactación y del contenido en carbono añadido para probetas sinterizadas a 1120°C.

A 1250°C, Figura 7, los poros tienen un diámetro medio superior, que cuando se sinteriza el acero a 1120°C. Ahora se encuentra una relación prácticamente equilibrada entre los poros de [0-5]  $\mu\text{m}$  y los poros de [5-10]  $\mu\text{m}$ . La compactación del polvo precalentado tampoco ofrece una mejora de este parámetro.

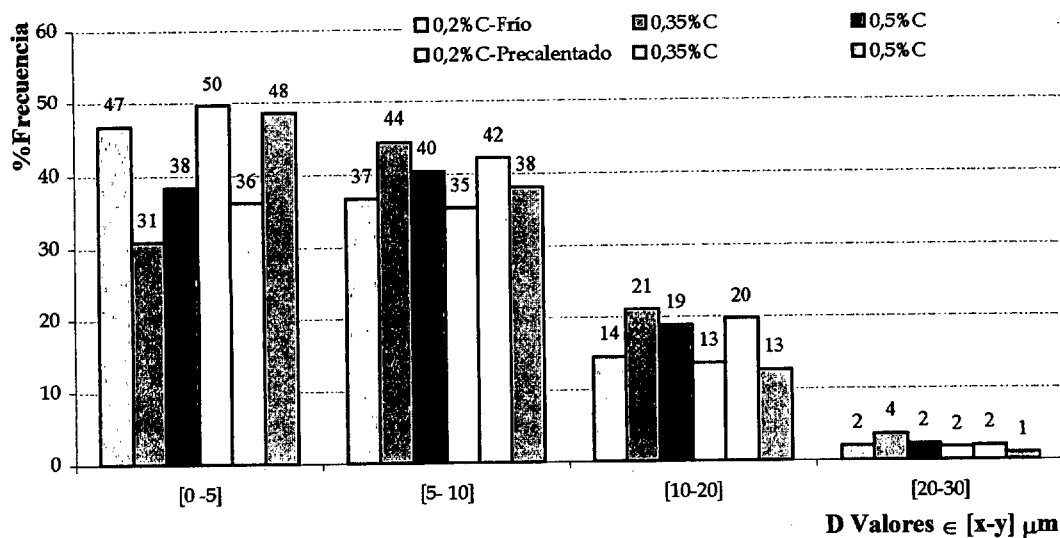


Figura 7. Tamaño de los poros representado como  $D_{\text{círculo}}$  en función del proceso de compactación y del contenido en carbono añadido para probetas sinterizadas a 1250°C.

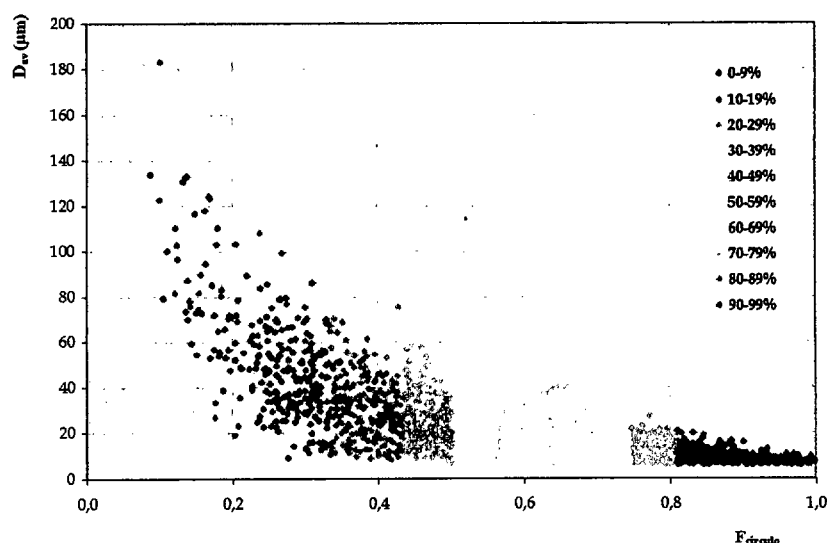
Según revelan los resultados, los poros de las probetas sinterizadas a 1250°C son, en general, más redondeados, pero en cambio su  $D_{\text{círculo}}$  es ligeramente mayor. Esto significa que la forma de los poros es mejor para sinterizaciones a 1250°C, pero el tamaño es algo más favorable a 1120°C.

Para ilustrar sólo el efecto de la temperatura de sinterización sobre la forma y tamaño de los poros, se ha elegido de manera representativa, el acero con 0,5% C añadido compactado con polvos precalentados (Figura 8 y Figura 9). En ambas figuras se ha representado el tamaño de los poros frente a su forma. Además se ha tenido en cuenta el tanto por ciento de poros que tienen un determinado tamaño, para así poder apreciar la distribución por tamaños y forma.

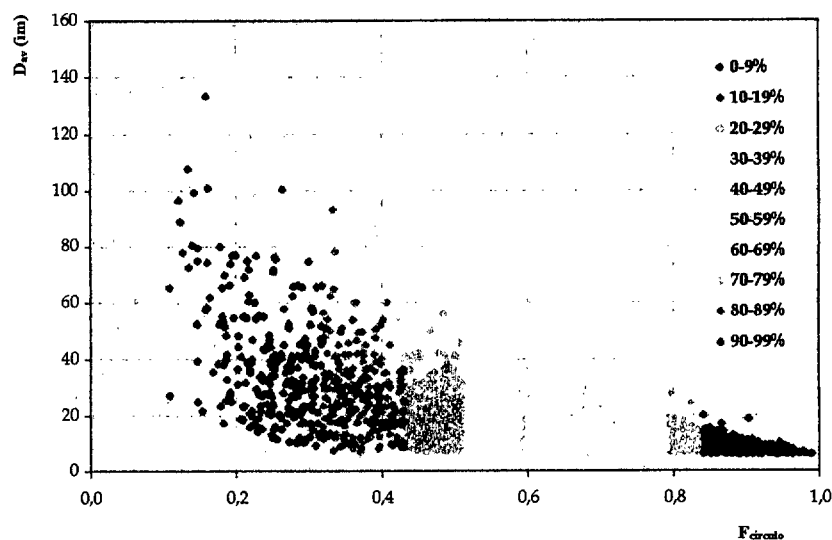
Comparando ambas figuras resulta evidente cómo la sinterización a alta temperatura permite obtener poros más redondeados. Cuando se sinteriza a 1250°C, en torno a un 30% presentan un  $F_{\text{círculo}}$  entre [0,8-1] mientras que cuando se realiza a 1120°C esta cantidad se reduce a un 20%.

La longitud de los poros en este caso está determinada utilizando el factor  $D_{\text{av}}$  que es la distancia máxima a lo largo del eje mayor del poro. Los poros son más grandes en la sinterización a 1250°C; incluso comparando a iguales valores de  $F_{\text{círculo}}$  la longitud de los poros es mayor.



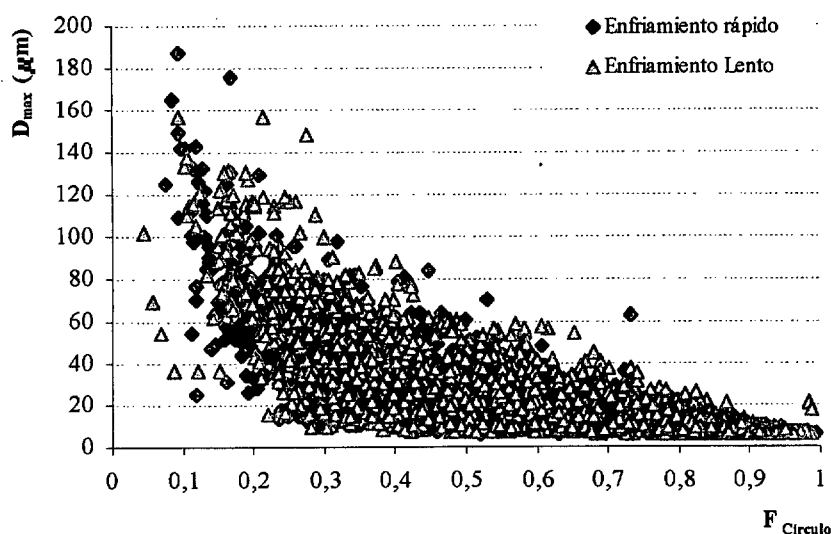


**Figura 8.** Distribución de la porosidad para el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C compactado con los polvos precalentados y sinterizado a 1120°C.



**Figura 9.** Distribución de la porosidad para el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C compactado con los polvos precalentados y sinterizado a 1250°C.

No existe una gran diferencia comparando los resultados desde el punto de vista de la velocidad de enfriamiento. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de la distribución del tamaño de los poros  $-D_{av}-$  con respecto a su esfericidad  $-F_{círculo}-$ . La tendencia de ambos ratios de enfriamiento es la misma: los poros más grandes son los que tienen mayor  $F_{círculo}$ . Esto significa que los poros más pequeños son más esféricos. Se ha notado un ligero incremento en el tipo de porosidad con un  $F_{círculo} \leq 0.4$  cuando las probetas han tenido un enfriamiento más lento. Es decir, tienden a ser más esféricos cuando los tiempos de enfriamiento son mayores.

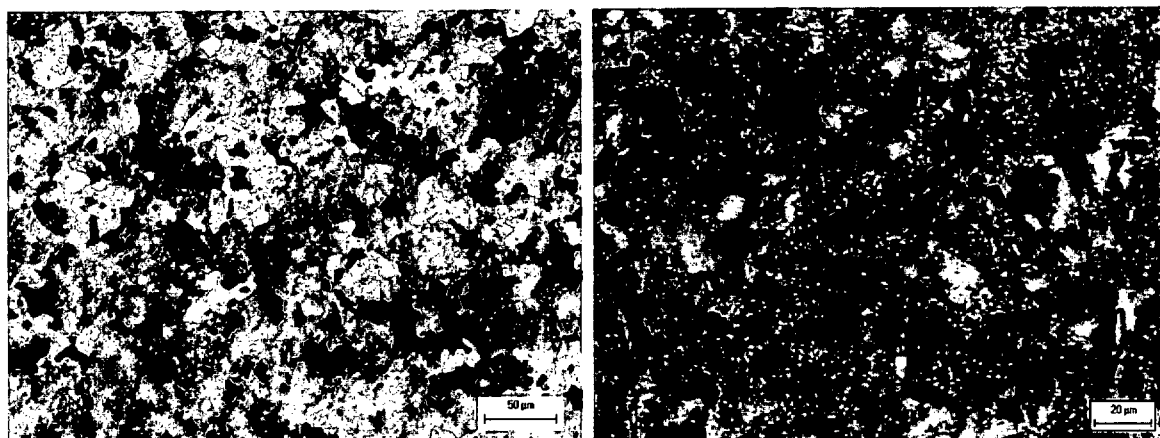


**Figura 10.**  $D_{av}$  vs  $F_{circulo}$  de probetas con 0,5%C, compactadas en frío y sinterizadas a 1120°C, en función de la velocidad de enfriamiento.

Este hecho puede tener especial influencia sobre las propiedades mecánicas dinámicas en las que la porosidad irregular afecta más al comportamiento.

#### 4.1.1.2 Metalografía

Para atacar las probetas y revelar la microestructura se utiliza una disolución de 100ml de Alcohol Etilico con 1 ml de HCl concentrado con 2 g de ácido Pírico. En la Figura 11, se observa, para el mismo material, el efecto de la velocidad de enfriamiento. A la izquierda, con un enfriamiento lento, se ha obtenido una microestructura perlítica+ferrítica y a la derecha con un enfriamiento rápido se ha conseguido una estructura bainítica.

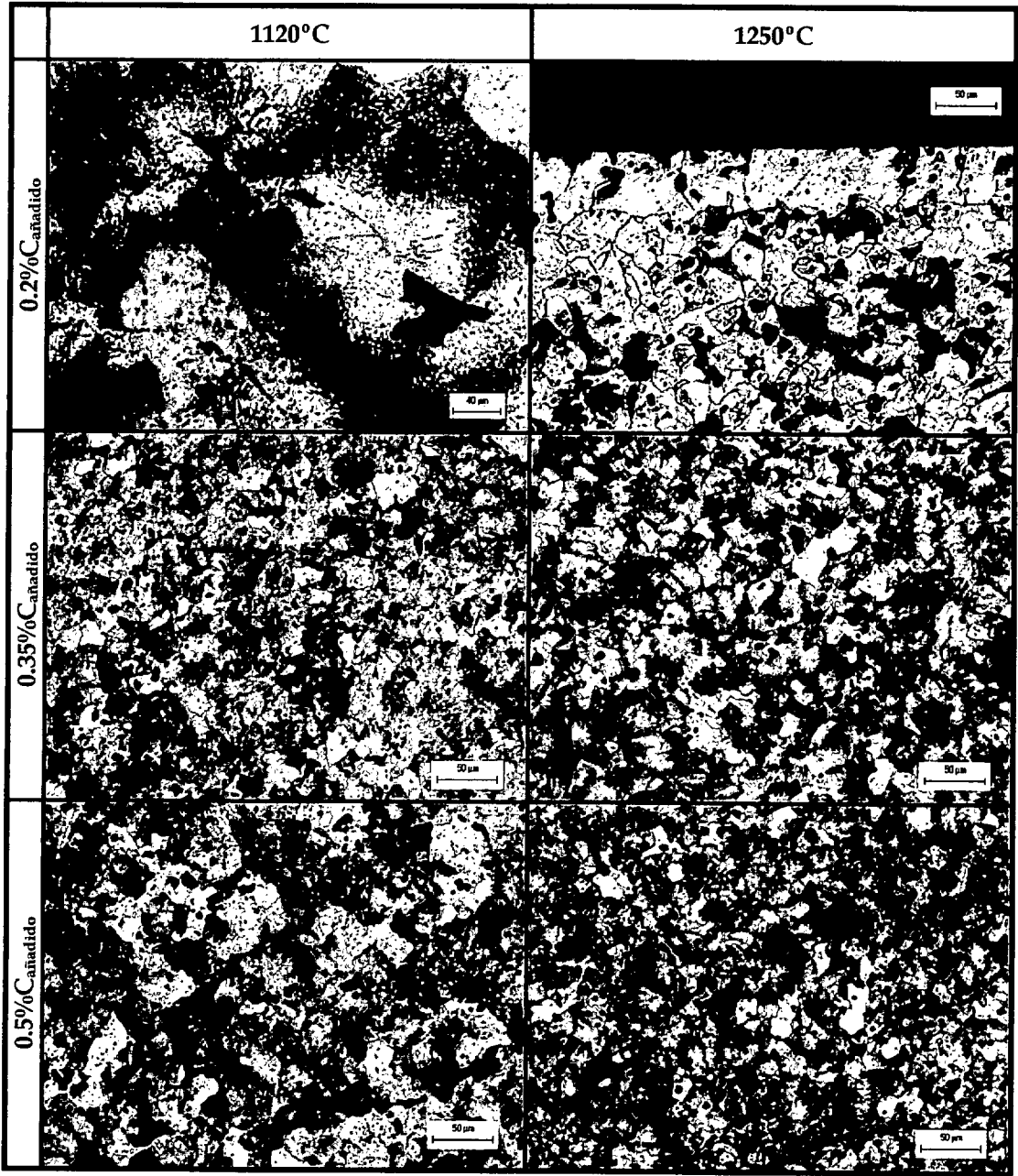


**Figura 11.** Astaloy CrM + 0.35%C combinado: compactado en caliente y sinterizado a 1250°C, a la izq. ha sido enfriado con una velocidad de 2.5°C/min y a la dcha. con una velocidad de 15°C/min.

Para contenidos de un 0,2%Cañadido, el acero sinterizado con velocidades de enfriamiento más rápidas se obtienen microestructuras bainíticas superiores, mientras que contenidos de 0,35%Cañadido han conducido a bainitas inferiores con agujas martensíticas dependiendo de la concentración local de carbono, dando cierto carácter inhomogéneo a la microestructura (véase en el capítulo VII el apartado 7.3.2.1. Metalografía).

Cuando las probetas han experimentado un enfriamiento lento, las microestructuras son ferrítico-perlíticas, dependiendo la relación entre ambas del contenido en carbono, tal y como refleja la Figura 12.

Figura 12. Microestructuras más representativas del acero Fe-3Cr-0,5Mo, en función del contenido de carbono y temperatura de sinterización. Cuando la velocidad de enfriamiento ha sido de 2.5°C/min.



Es clara la descarburación que tiene lugar en la superficie de las probetas, tal y como se aprecia en una de las micrografías mostradas, en este caso a 1250°C con un 0,2% Cañadido. La clara diferencia en las microestructuras, dependiendo del grado de enfriamiento, conllevará un cambio drástico en las propiedades mecánicas del acero.



**Figura 13.** Detalle de la microestructura del Fe-3Cr-0,5Mo-0,5Cañadido sinterizado a 1250°C.

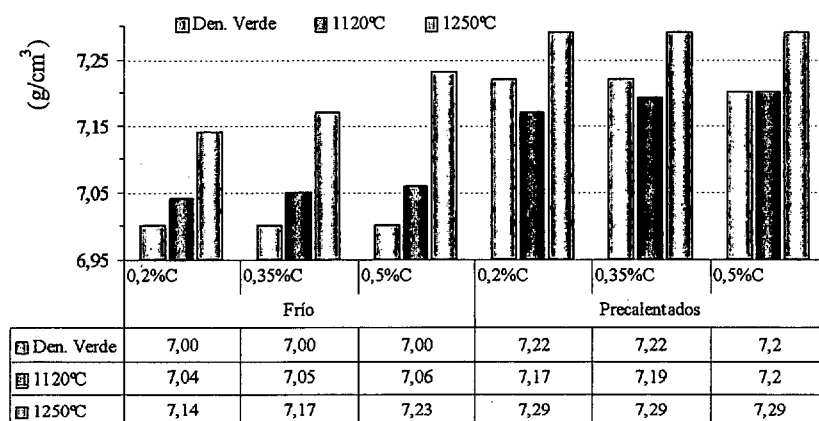
La microestructura perlítica en los aceros sinterizados con una velocidad de enfriamiento lenta, sólo se ha podido resolver con el microscopio electrónico (Figura 13).

## 4.1.2 Propiedades Físicas

Resulta conveniente conocer, para cada tipo de probeta, la variación dimensional y la densidad de sinterizado junto con los valores de la propiedad mecánica estudiada. Aún así, se detallará brevemente el comportamiento de la densidad y de la variación dimensional de los aceros, con relación a la velocidad de enfriamiento.

### 4.1.2.1 Densidad

La compactación a partir de polvos precalentados consigue valores de densidad en verde mucho mayores, tal y como se puede ver en la Figura 14.



**Figura 14.** Densidad en verde y del sinterizado cuando el acero sinterizado a 1120°C y 1250°C con una velocidad de enfriamiento de 0,04°C/s.

En general, la densidad de sinterizado aumenta con la temperatura de sinterización y con la compactación de polvos precalentados. Además las densidades de sinterizado dependen del contenido en carbono. Según aumenta este, los valores disminuyen ligeramente para parámetros de procesado constantes.

Comparando la Figura 14 y la Figura 15, el efecto de la velocidad de enfriamiento se aprecia con mayor claridad cuando el acero se ha sinterizado a 1120°C. A esta temperatura, el proceso de reducción ha sido incompleto y el material sigue siendo susceptible a la oxidación incluso durante el enfriamiento (según estudios de Yu en [4]), motivo que puede dificultar la correcta difusión y de ahí la baja densidad. A 1250°C el material ha tenido una reducción prácticamente completa, por lo que la diferencia con la velocidad de enfriamiento es inapreciable.

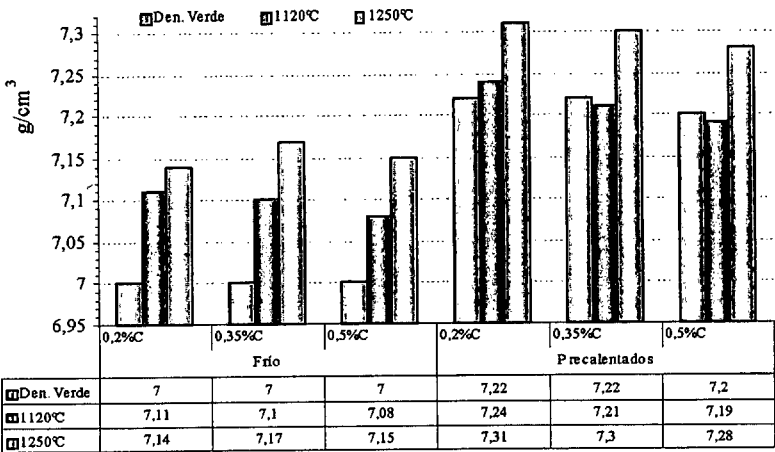


Figura 15. Densidad en verde y del sinterizado cuando el acero sinterizado a 1120°C y 1250°C con una velocidad de enfriamiento de 0,25°C/s. [5]

4.1.2.2 Variación dimensional

Sobre las probetas de tracción se mide la variación dimensional (Figura 16), como diferencia porcentual en longitud entre el compacto en verde y el sinterizado.

A 1250°C, cuanto mayor es el contenido en carbono, mayor es la contracción de las probetas, indicando mejores densificaciones. A 1120°C el comportamiento es anómalo cuando el %Cañadido≈0,2% por la carburación que tiene lugar durante el proceso.

Nótese como aquellos materiales que muestran una contracción apreciable durante la sinterización, también tienen una resistencia a tracción razonable. Indicando con ello cómo ha densificado el material.

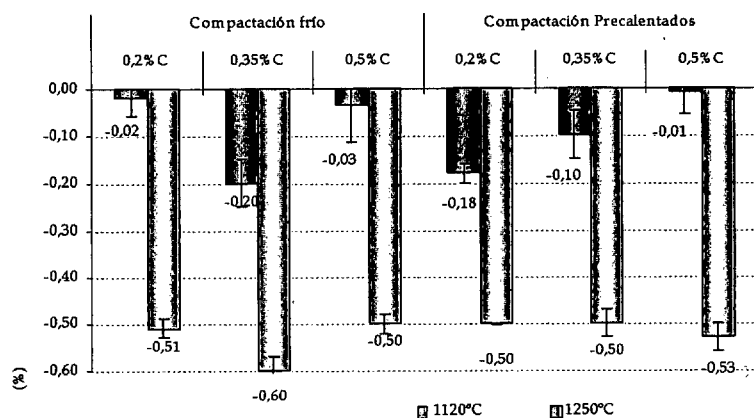


Figura 16. Variación dimensional, en longitud, sobre las probetas de tracción.

#### 4.1.3 Propiedades Mecánicas

Gracias a la colaboración de las tres Universidades implicadas en este trabajo, ha sido posible estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el acero prealeado [5]. Las velocidades de enfriamiento conducirán a diferentes comportamientos frente a las solicitaciones externas, fruto de las distintas microestructuras que se tienen. De manera indicativa, se puede considerar el diagrama CCT estudiado por Lewenhagen en [6], para comprender el efecto de las velocidades de enfriamiento.

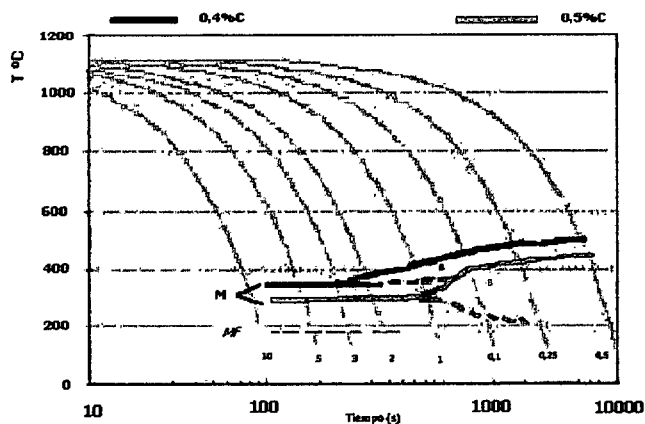


Figura 17. Diagrama CCT para el acero prealeado Fe-3Cr-0.5Mo con 0,4 y 0,5 %C combinado. Publicado por Lewenhagen en [6].

Tal y como se puede esperar a la vista de las microestructuras, las probetas que han tenido una velocidad de enfriamiento más rápida, alcanzan niveles más altos en las propiedades a tracción. No obstante, los enfriamientos lentos han conducido a la presencia de microestructuras más dúctiles, que hacen que la energía absorbida durante el impacto, así como la deformación a rotura sean mucho mayores (comparar Tabla I y Tabla II).

Tabla I. Propiedades mecánicas del acero sometido a velocidades de enfriamiento altas, 0,25°C/s. [5].

Procesado		Material		Velocidad de enfriamiento: =0,25°C/s.				
		%C <sub>añadido</sub>	%C <sub>combinado</sub>	HV [HV <sub>30</sub> ]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	α <sub>K</sub> [J]/cm <sup>2</sup>
1120°C	Compactación en frío	0,2	0,21	201	689	596	3,1	20
		0,35	0,35	232	799	707	2,4	19
		0,5	0,49	251	836	694	1,3	16
	Compactación de polvos precalentados	0,2	0,21	217	732	639	3,4	21
		0,35	0,34	233	829	740	2,9	19
		0,5	0,45	258	939	881	2,1	17
1250°C	Compactación en frío	0,2	0,18	211	434	313	6,8	33
		0,35	0,25	242	811	687	5,2	38
		0,5	0,38	267	917	810	3,9	34
	Compactación de polvos precalentados	0,2	0,17	226	628	502	6,1	50
		0,35	0,25	260	818	667	6,1	51
		0,5	0,37	284	949	785	5,5	59

La resistencia máxima la alcanza el acero con 0,5%C<sub>añadido</sub>, compactado a partir de polvos precalentados y sinterizado a 1250°C, a pesar de que no es el acero que tiene más contenido en carbono combinado. Por el contrario, el material que ofrece una mejor combinación entre deformación y propiedades frente al impacto, es el acero con 0,2%C<sub>añadido</sub> procesado con los mismos parámetros.

Cuando se comparan los resultados que ofrecen aceros similares dependiendo de la temperatura de sinterización, hay que tener siempre presente la pérdida de carbono que supone la sinterización a 1250°C. Ello explica por qué esta temperatura de sinterización no aumenta la dureza y la resistencia en la medida que podría esperarse. En lugar de comparar aceros del mismo contenido en carbono añadido, habría que compararlos en función de niveles de carbono combinado similares.

El alargamiento se ve favorecido por la compactación de polvos precalentados. El carbono, tal y como se podría esperar hace que disminuya.

La incompleta reducción que se produce en la sinterización a 1120°C, conlleva una presencia de oxígeno que, como consecuencia, hace que los valores de la energía de impacto (α<sub>K</sub>) sea muy pequeña.

La mejora que se produce en las características de los poros y densificación, sinterizando a 1250°C, conducen a un aumento de la deformación y energía de impacto [7]. De la misma forma que la descarburación favorece la ductilidad del material.

Se ha obtenido una mejora muy similar cuando las probetas compactadas con polvos precalentados se sinterizan a 1120°C que cuando se sinteriza a 1250°C las probetas compactadas en frío. Este resultado permite elegir la ruta de procesamiento óptima en función de las propiedades finales y de las instalaciones disponibles [8, 9].

Básicamente, la compactación de polvos precalentados aumenta las propiedades mecánicas con respecto al acero compactado en frío, sin embargo, la descarburación a 1250°C impide poder alcanzar una evaluación concluyente. Analizando los resultados de las propiedades mecánicas con respecto a la densidad y porosidad, se puede llegar a la presunción de que la compactación de polvos precalentados es un método efectivo para aumentar las propiedades en su conjunto.

En la Tabla II se recopilan las propiedades del acero que, durante la sinterización, ha tenido una velocidad de enfriamiento más lenta.

Tabla II. Propiedades mecánicas del acero sometido a velocidades de enfriamiento bajas, 0,04°C/min.

Procesado		Material		Velocidad de enfriamiento: =0,04°C/s.				
		%C <sub>añadido</sub>	%C <sub>combinado</sub>	HV [HV <sub>30</sub> ]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	α <sub>K</sub> [ J/cm <sup>2</sup> ]
1120°C	Compactación en frío	0,2	0,28	95	357	187	7,2	13
		0,35	0,36	131	397	232	3,8	15
		0,5	0,47	159	500	302	3,6	20
	Compactación de polvos precalentados	0,2	0,29	145	339	214	27	17
		0,35	0,37	154	538	243	3,7	21
		0,5	0,49	161	540	293	3'7	22
1250°C	Compactación en frío	0,2	0,13	100	368	197	13	56
		0,35	0,28	159	538	290	7	49
		0,5	0,44	173	621	328	5,7	42
	Compactación de polvos precalentados	0,2	0,13	103	348	179	16	101
		0,35	0,29	164	558	281	18	71
		0,5	0,40	181	637	337	8	68

A pesar de las distintas microestructuras, el efecto del método de compactación y de la temperatura de sinterización sobre la resistencia a tracción, es análogo al observado en los materiales que han tenido un mayor grado de enfriamiento. Excepto en el caso de la deformación y energía absorbida en el impacto, donde los aceros sinterizados a 1120°C, debido a la presencia de ferrita en la microestructura, alcanzan mejores valores de alargamiento. Sin embargo, a pesar del menor contenido en oxígeno que los enfriados a 0,25°C/min. (véase pag. 108), presentan un comportamiento anómalo en los valores de la energía de impacto (α<sub>K</sub>), ya que los valores de carbono combinado parecen indicar que se ha producido una carburación de la pieza que ha podido conducir a esta anomalía.



Con el fin de comprender mejor las propiedades mecánicas, se exponen detalladamente, en sucesivos apartados, las que han sido medidas en las probetas que han tenido un enfriamiento lento.

### 4.1.3.1 Ensayo de tracción

Conviene conocer la densidad que tienen las probetas ensayadas, tal y como se detalla en la Figura 18, verificando de esta manera como la tendencia de la densidad determina la de la resistencia a tracción (Figura 19).

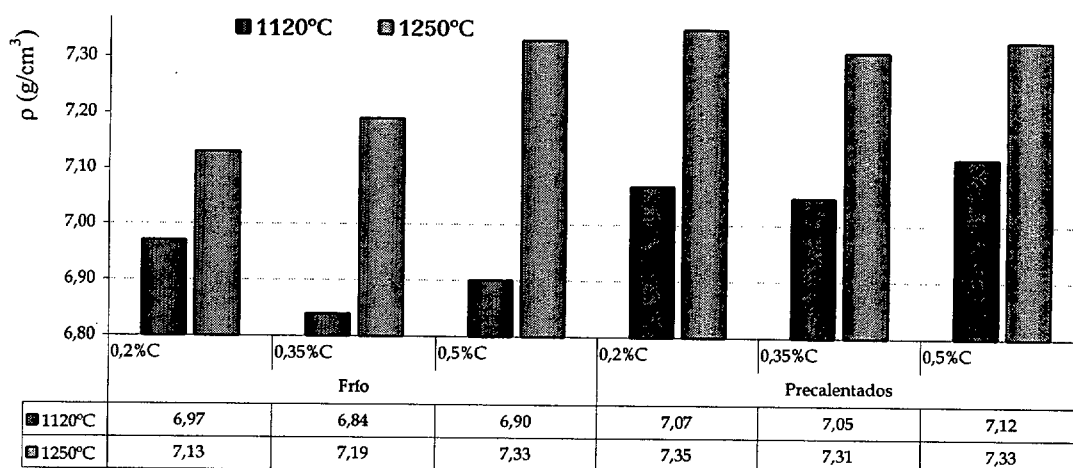


Figura 18. Densidad de las probetas de tracción.

La microestructura de ferrita-perlita en los aceros de 0,2%Cañadido hace que, incluso para sinterizaciones a 1250°C, los valores de densidad no influyan notablemente, a pesar de que aumenten en casi un 4%. Las pérdidas de carbono producidas a 1250°C, originan una mayor cantidad de ferrita que hace disminuir los valores.

Si se consideran el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C compactado en caliente y sinterizado a 1120°C, y el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C compactado en caliente y sinterizado a 1250°C, ambos de similar  $C_{\text{combinado}} \approx 0,4$ , la sinterización a 1250°C consigue mejorar la resistencia a tracción en torno a un 16%.

Por ello, comparando la resistencia a tracción en función de la temperatura de sinterización, se tiene (Figura 19), que el balance es siempre positivo cuando se sinteriza a 1250°C y cuando se compacta con los polvos precalentados.

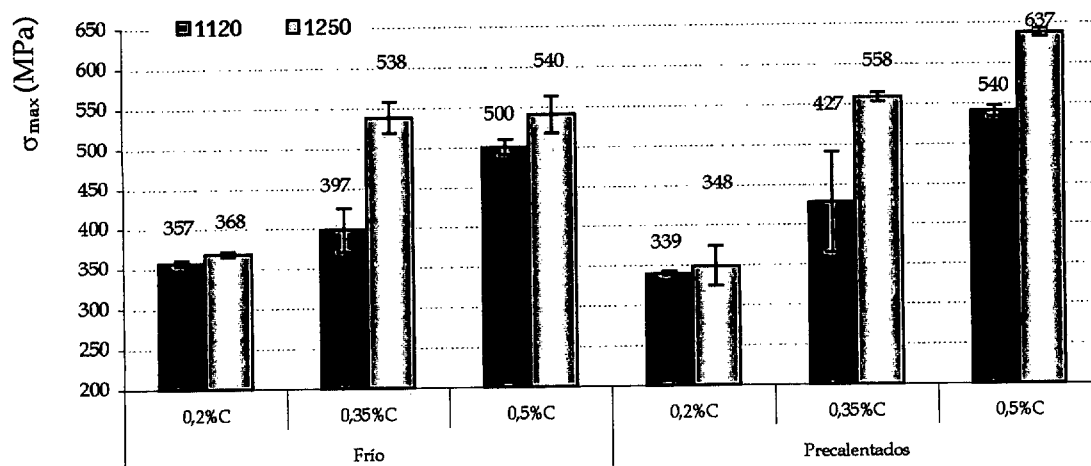


Figura 19. Comparación de la Resistencia a Tracción entre los materiales sinterizados a 1120°C y 1250°C.

Representando simultáneamente las propiedades derivadas del ensayo de tracción, se observa una pauta equivalente a la encontrada en la resistencia a tracción (Figura 20).

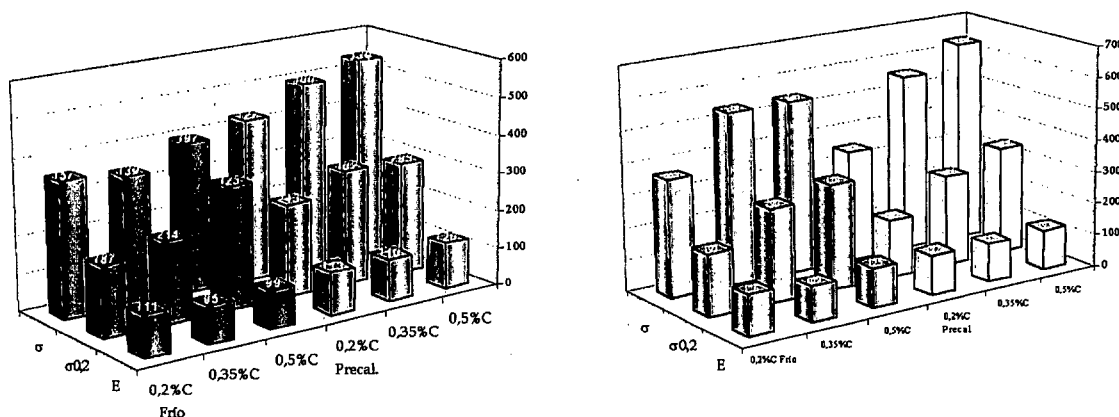


Figura 20. Resistencia a Tracción (MPa), Módulo elástico (MPa) y Módulo de Young (GPa), para las probetas sinterizadas a 1120°C a la izq. y a 1250°C a la dcha.

#### 4.1.3.2 Ensayo de flexión

Los valores que reflejan la resistencia a flexión son, como cabría esperar, superiores a los de la resistencia a tracción (Figura 21). En este caso en lugar de la densidad resulta más ilustrativo considerar la dureza y el contenido en carbono combinado de las probetas.

Aunque sinterizar a 1250°C suponga pérdidas de carbono, la correcta reducción del acero a esta temperatura, permite alcanzar valores muy superiores que en la sinterización a 1120°C. La mejora de los contactos entre las partículas, la mejor densificación, hacen que incluso para contenidos en carbono más bajos, se consigan valores de dureza más altos.

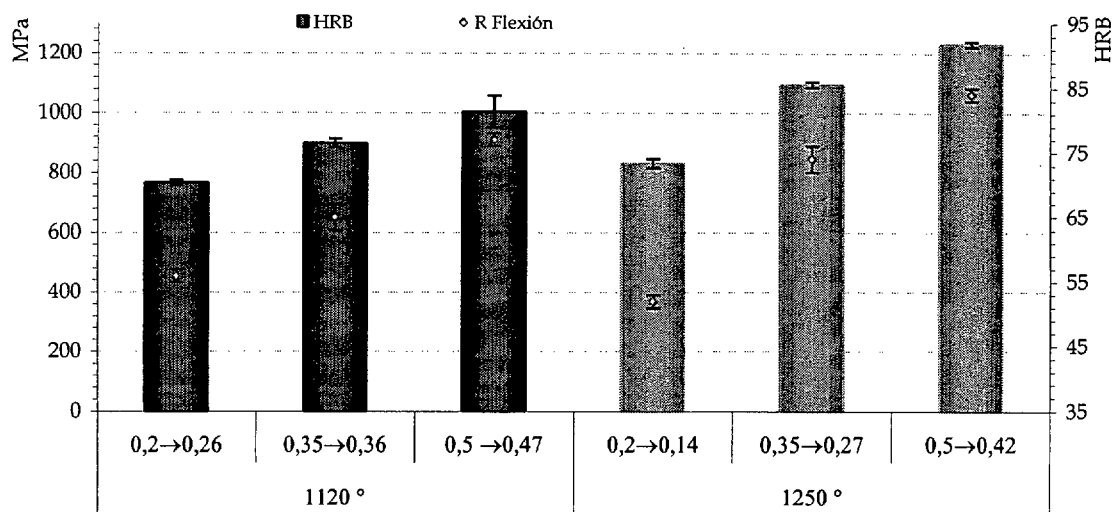


Figura 21. Valores de Resistencia a Flexión en función de las condiciones de procesado y la dureza. En este caso las probetas han sido sólo compactadas en frío.

4.1.3.3 Ensayo Charpy

Sin duda, una propiedad que ayuda a cualificar el proceso de sinterización es la energía absorbida durante el impacto, puesto que la resistencia de los contactos entre partículas se puede evaluar de forma real. Por ello resulta útil tener en cuenta, de nuevo, los valores de densidad de estas probetas (Figura 22).

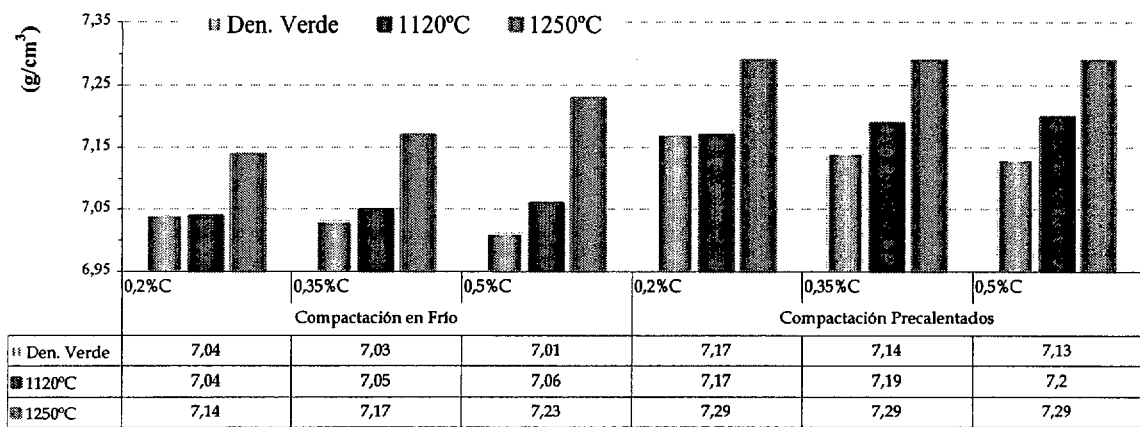
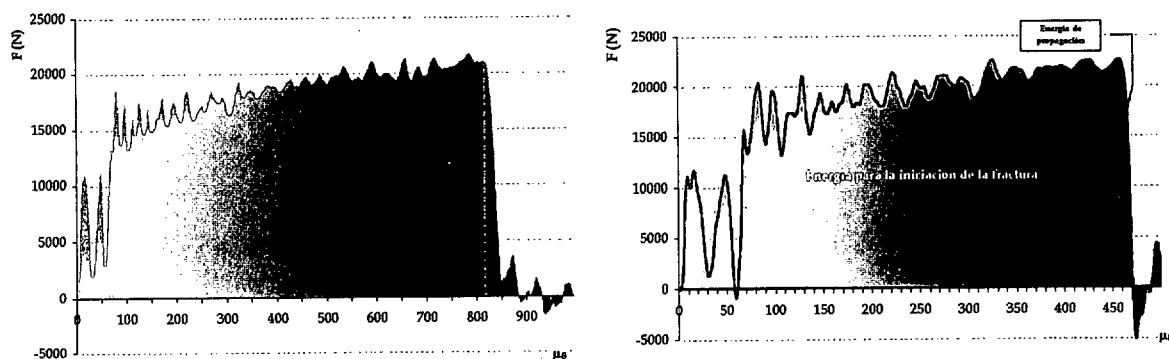


Figura 22. Densidad de sinterizado de las probetas de impacto.

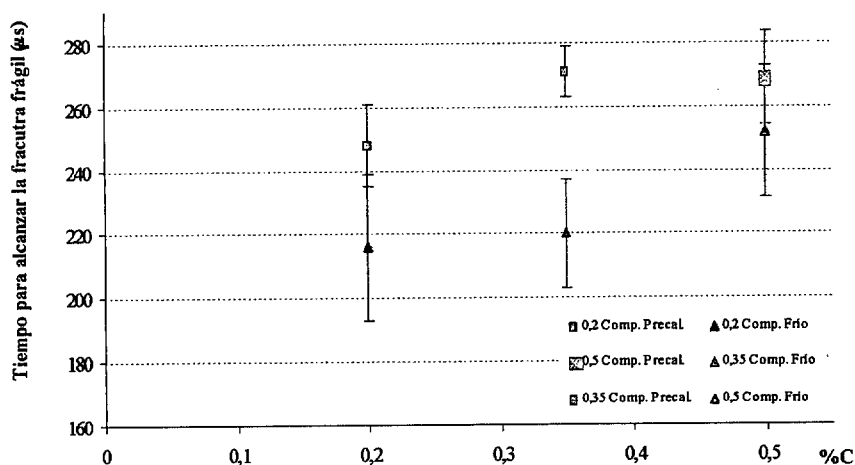
Puesto que el ensayo Charpy se ha realizado utilizando un equipo instrumentado<sup>i</sup>, se puede registrar de manera adicional, la curva Fuerza/tiempo (Figura 23). Con esta información, es posible determinar la energía necesaria para iniciar la fractura y la requerida para propagarla, entre otras propiedades [10, 11, 12, 13, 14, 15].

<sup>i</sup> Gracias a la colaboración del departamento de Ingeniería Mecánica, Área de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, de la Universidad Carlos III de Madrid.

Es posible estimar la energía necesaria para la iniciación de la fractura, a través del tiempo transcurrido hasta la fuerza de rotura, (en la Figura 23 izq. ha sido de 800  $\mu$ s, a la dcha. 430  $\mu$ s). Este tiempo da una idea de la ductilidad del material, tiempos cortos implica comportamiento frágil, tiempos largos, más dúctil. En la Figura 24 se ha representado este tiempo hasta fractura, como una medida de la fragilidad del material. Se observa como la compactación de polvos precalentados, conduce a mayores ductilidades.



**Figura 23.** Curva fuerza/tiempo del acero con 0,2%  $C_{añadido}$ , compactado con los polvos precalentados y sinterizado a 1250°C de gran ductilidad. A la derecha el acero con 0,5%  $C_{añadido}$  procesado en las mismas condiciones de menor ductilidad.



**Figura 24.** Tiempo hasta alcanzar la fractura frágil dependiendo del contenido en carbono. Se ha comparado simultáneamente el efecto del método de compactación cuando la sinterización se ha efectuado a 1120°C.

Resulta muy útil el examen óptico de las probetas ensayadas, así como de su superficie. Esta puede ser fibrosa (asociada con fractura por cizalla), granular (asociada con fractura frágil) o una mezcla de ambas. Las facetas planas propias de la fractura frágil dan un aspecto más brillante a la superficie. Los vacíos de una superficie fibrosa dan un aspecto mucho más apagado y gris. Para el caso de este acero, la apariencia de la superficie de fractura depende del contenido en carbono, del método de compactación y, sobre todo, de la temperatura de sinterización (Figura 25 y Figura 26).

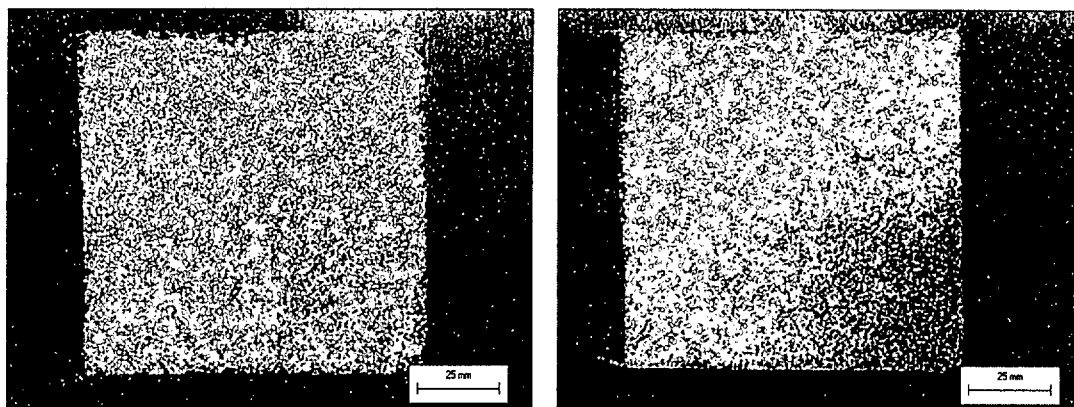


Figura 25. Probetas compactadas en frío (izq.) y precalentadas (dcha.), sinterizadas a 1120°C con 0,5%C.

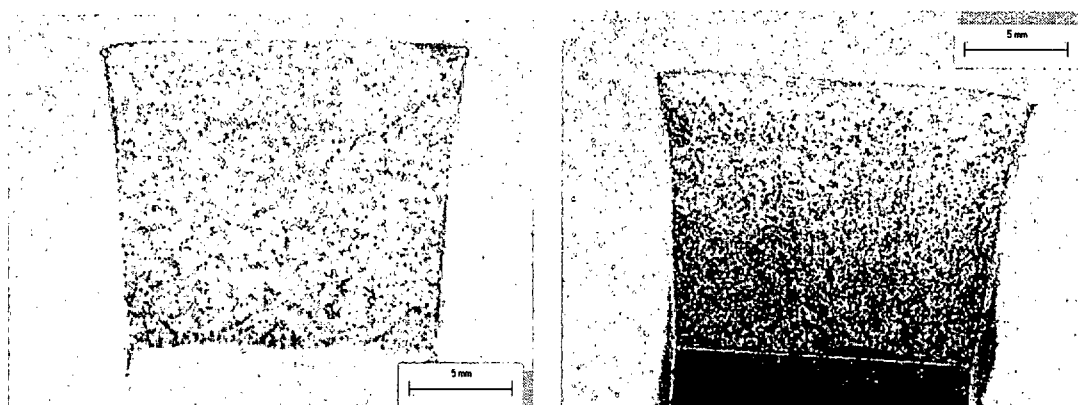


Figura 26. Probetas compactadas en frío (izq.) y precalentadas (dcha.), sinterizadas a 1250°C con 0,5%C.

Se puede apreciar en la Figura 26 cómo aumenta la contracción lateral cuando se han sinterizado a 1250°C, gracias a que la resistencia de los contactos entre las partículas, así como su extensión, aumentan para esta temperatura de sinterización.

#### 4.1.4 Fractografía

A pesar de que en todos los casos el material ha exhibido una macro fractura frágil, es ampliamente conocido que los micromecanismos de fractura que operan no son necesariamente equivalentes a los macromecanismos [16]. La fractura frágil tiene lugar cuando la tensión alcanza un valor crítico  $\sigma_0$ , o justo antes de la deformación plástica bajo la tensión  $\sigma_0$ . Si esta tensión crítica es muy elevada, la fractura ocurrirá de forma dúctil cuando se alcanza una deformación crítica  $\epsilon_R$  (ver Anexo I).

Se ha intentado evidenciar el efecto de la compactación en caliente, la temperatura de sinterización, así como la velocidad de sollicitación, considerando que los ensayos de tracción y flexión son estáticos y que el ensayo de impacto, dinámico.

#### 4.1.4.1 Fractografía del acero bajo cargas estáticas

##### a. Probetas de Flexión

Las probetas de flexión que se muestran en la Figura 27 han sido compactadas en frío y sinterizadas a 1250°C, por lo que la porosidad es redondeada. Los cuellos rotos muestran una rotura dúctil, con un mayor o menor grado de deformación dependiendo de si han estado sometidos, en este caso, a tracción o a compresión. A compresión los cuellos parece que son capaces de deformar más antes de llegar a rotura. En la zona central de la probeta, los microvacíos que se forman en los cuellos permanecen redondos, sin deformación.

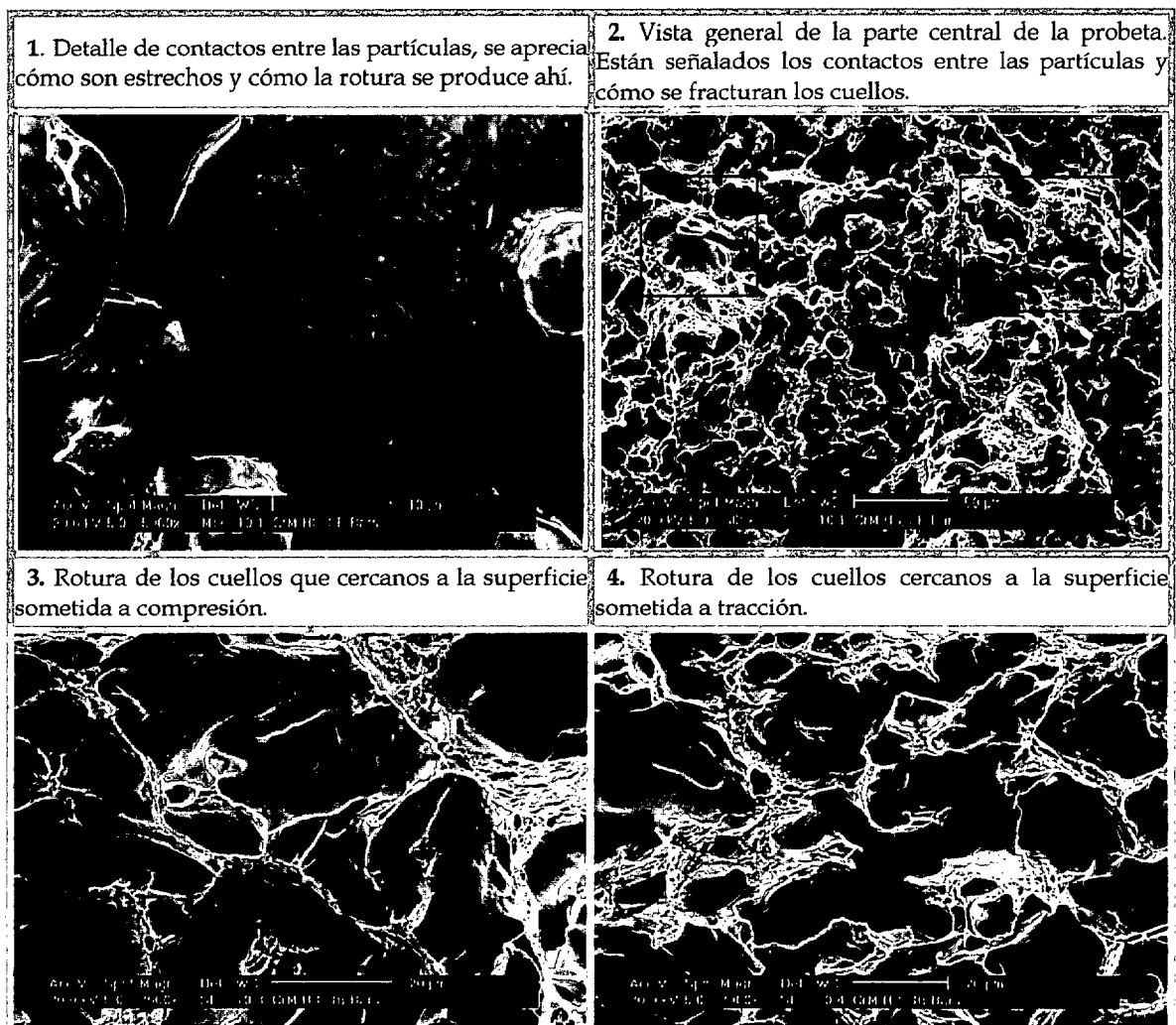
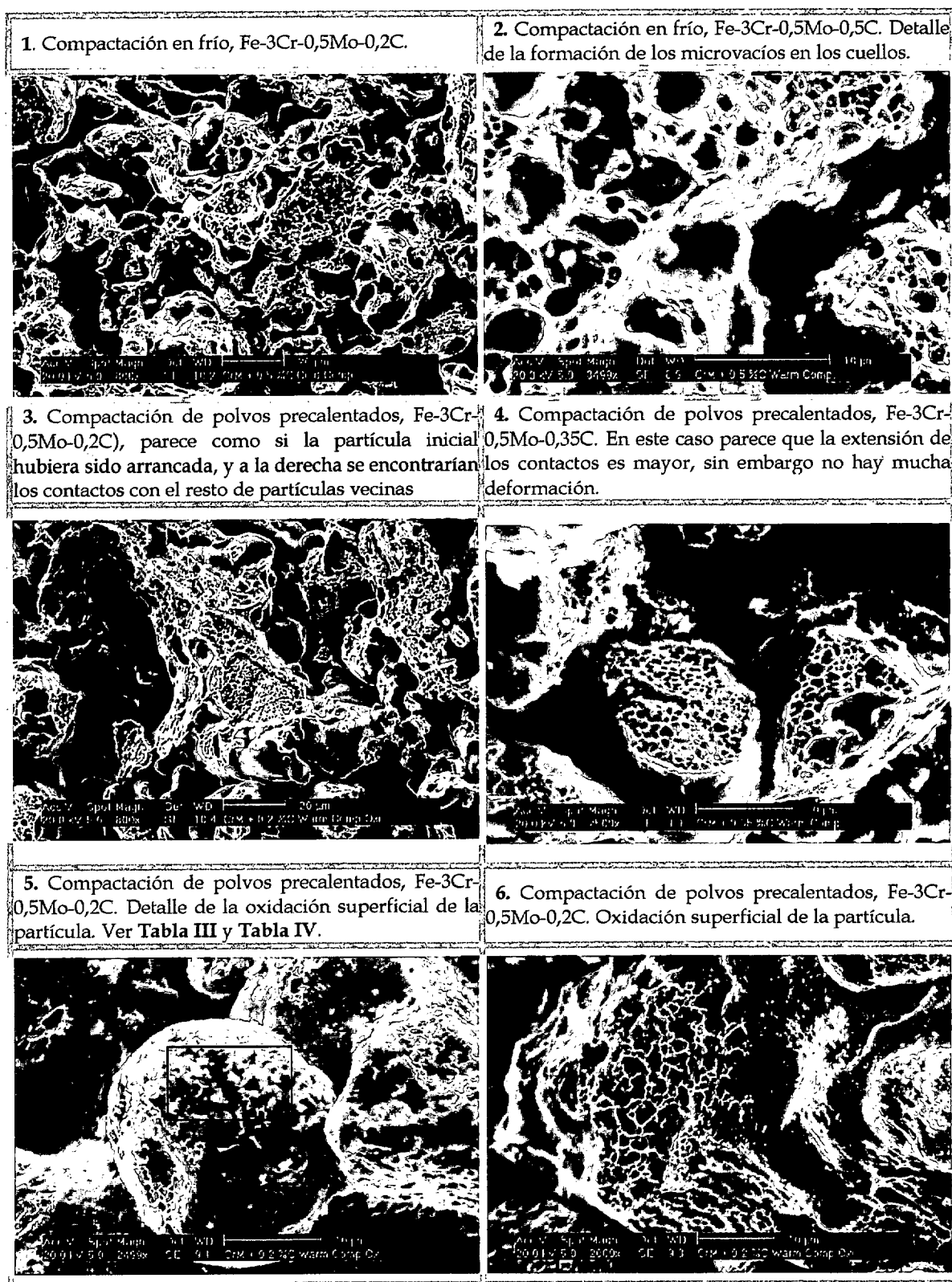


Figura 27. Detalle de las fractografías de las probetas ensayadas a flexión según sea la sollicitación local.

##### b. Probetas de Tracción

La fractografía de las probetas de tracción se han estudiado en función del tipo de compactación y temperatura de sinterización (Figura 28 y Figura 29).

*b.1 Sinterización a 1120°C*



**Figura 28.** Superficies de fractura de probetas de tracción compactadas en frío y a partir de polvos precalentados, sinterizadas a 1120°C.

Tabla III. Análisis EDS del área rectangular.

Elemento	Atm %	Peso%	Error %
O	7.04	2.13	8.6
Cr	4.12	4.05	4.35
Fe	88.84	93.82	1.10

Tabla IV. EDS análisis del área circular

Elemento	Atm %	Peso%	Error%
O	31.5	15.28	2.91
Cr	10.12	15.95	1.90
Fe	35.75	60.53	0.21
C	22.64	8.24	12

Los óxidos superficiales han impedido una correcta difusión y por ello, las uniones son frágiles y la extensión de los contactos reducidas.

El tipo de compactación no ofrece una clara diferencia en el tipo de fractura; ambas dúctil, con los signos usuales: vacíos, micro vacíos y coalescencia, inclusiones esféricas dentro de los vacíos, y algo de estricción en los cuellos de las partículas. No se han encontrado planos de decohesión, ni ningún otro

inicio de micro mecanismos de fractura frágil

Comparando el área de los cuellos rotos, parecen ser más extensos en el caso de los aceros compactados con los polvos precalentados. Por esta razón, se obtienen mejores valores en la energía de impacto.

Sin embargo, en general, la totalidad de las superficies estudiadas de los aceros sinterizados a 1120°C revelan cómo esta es una temperatura insuficiente, los cuellos no tienen la extensión adecuada y las uniones metálicas entre las partículas son muy pobres.

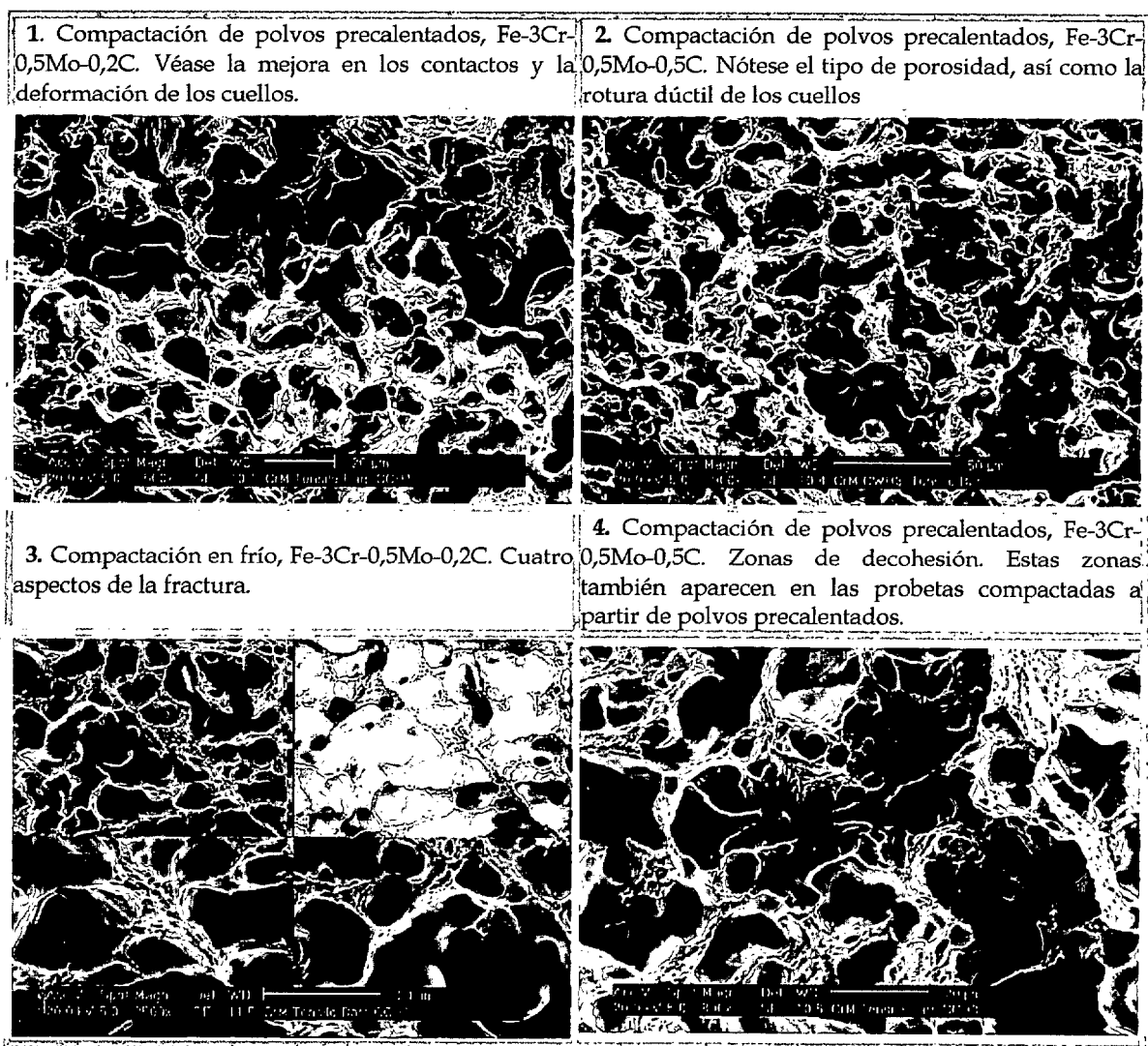
#### b.2 Sinterización a 1250°C

Una vez que se sinteriza a 1250°C, la reducción del óxido superficial de las partículas facilita los contactos entre ellas, las fractografías muestran unas superficies más limpias, unos contactos más extensos y una porosidad más redondeada, fruto de la sinterización a esta temperatura.

Este es en el único caso de entre todas las probetas ensayadas en condiciones estáticas, en el que aparecen algunos planos de decohesión, cuando el contenido en carbono añadido es superior al 0,2%. Este fenómeno se presenta pues, en las probetas que mejor han densificado y mejores propiedades han alcanzado, es decir, los cuellos han sido capaces de transmitir toda la sollicitación externa a la propia partícula, siendo esta la que –según sea su orientación– ha colapsado. Es en este caso cuando es el propio material el que está soportando la carga exterior y no los cuellos.

Como las microestructuras son ferrítico-perlíticas el modo de fractura es de quasi-clivaje, en el cual la presencia de vacíos y aristas alrededor de la periferia de las facetas, lo distingue del clivaje. Es un modo mixto en el cual es difícil de determinar el mecanismo predominante.





**Figura 29.** Superficies de fractura de probetas de tracción compactadas en frío y a partir de polvos precalentados, sinterizadas a 1120°C.

#### 4.1.4.2 Fractografía del acero bajo cargas dinámicas

##### a. Probetas de impacto

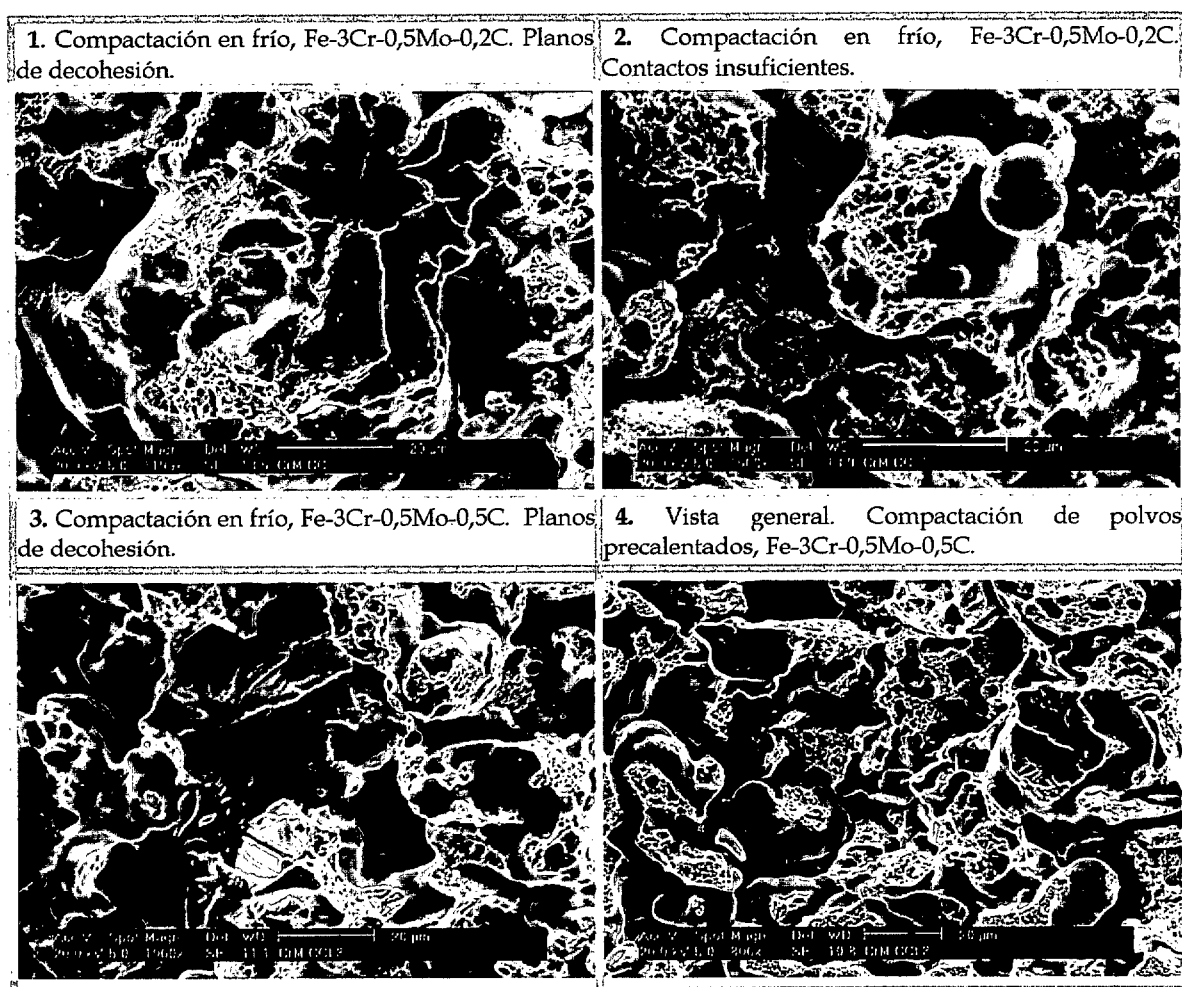
Al cambiar la velocidad de aplicación de carga, varía con ello la respuesta del material. El modo de transmisión ahora no es tan claro como en los ensayos de tracción. La energía involucrada en la fractura en el ensayo de impacto es muy superior. Fruto de ella, la principal diferencia que se observa con respecto a las probetas ensayadas a tracción, es que no influye ni el contenido en carbono, ni el método de compactación, ni la temperatura de sinterización para encontrar planos de decohesión en las superficies de fractura.

El impacto hace que se nucleen en puntos de acumulación de dislocaciones, microgrietas que se propagan a lo largo de los contactos entre las partículas(ver Figura 31). Si la transferencia de carga es buena, es decir, los contactos entre las partículas son buenos, las

microgrietas continúan por el borde de partícula, después atraviesan el primer borde de grano que encuentran, consiguiendo que se produzca la decohesión de los planos, superando con ello todas las barreras que ha encontrado en su propagación. Estos son, además, mas frecuentes que en el caso de las probetas ensayadas a tracción. En la Figura 30 y Figura 31 se exponen algunas de los detalles más relevantes.

#### *a.1 Sinterización a 1120°C*

Para esta temperatura de sinterización, los contactos entre partículas siguen siendo pobres, tal y como se puede ver en la foto 2 de la Figura 30. Aunque al compararla con la foto 4 se comprueba como, al aumentar el contenido en carbono, ha mejorado algo la interacción entre las partículas.



**Figura 30.** Superficies de fractura de probetas de impacto compactadas en frío, sinterizadas a 1120°C.

#### *a.2 Sinterización a 1250°C*

A esta temperatura de sinterización operan los mismos micro mecanismos, si bien para altos contenidos en carbono y compactación

en frío se han detectado la presencia de micro grietas bordeando las partículas.

Cuando el colapso es por microvacíos, estos ocupan una mayor superficie que para 1120°C.

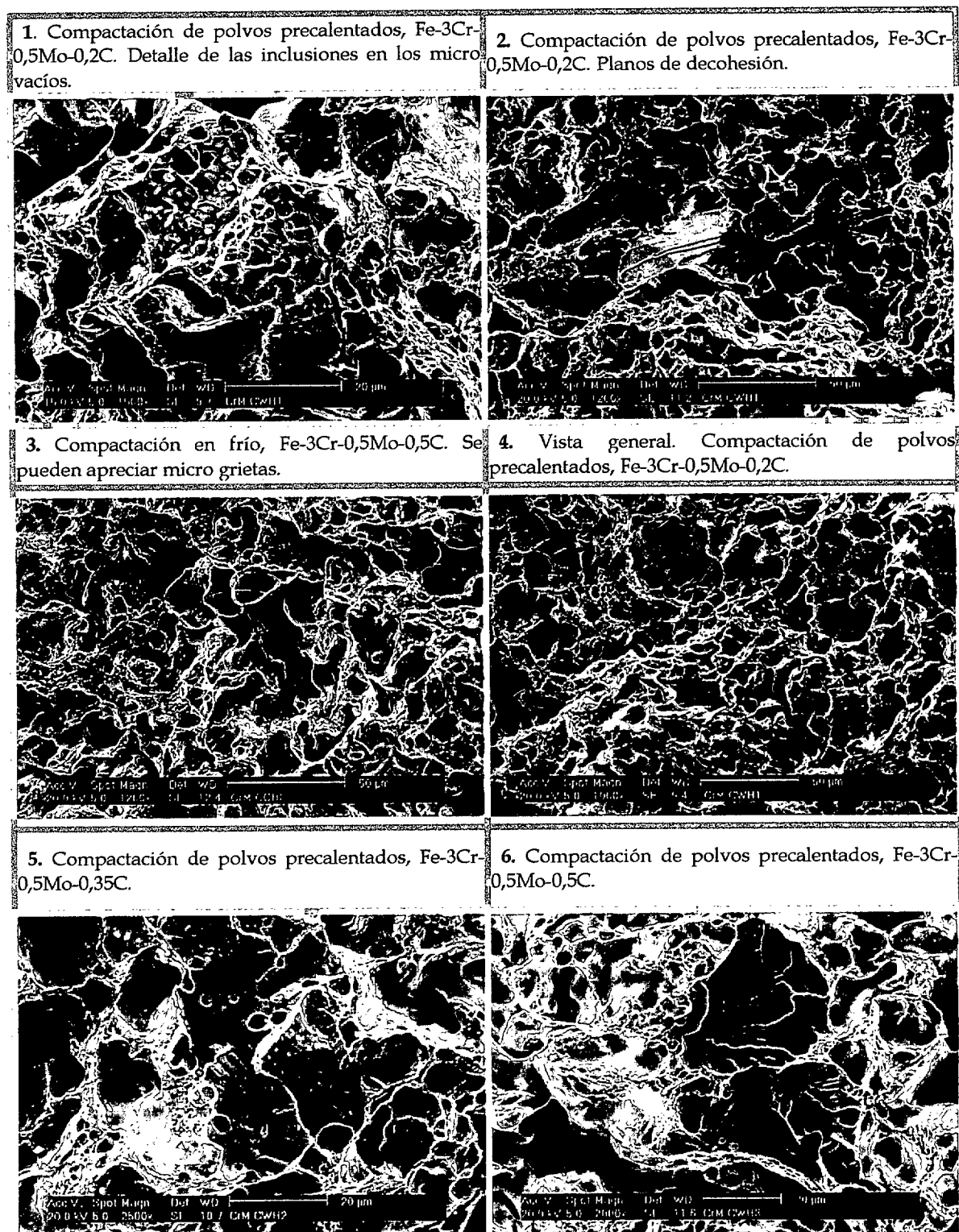


Figura 31. Superficies de fractura de probetas de impacto compactadas en frío, sinterizadas a 1250°C.

## Conclusiones

### Características Microestructurales

- ✦ La sinterización a 1250°C es más eficiente que a 1120°C: el proceso de reducción es completo, disminuye la porosidad total y la porosidad abierta, los poros son más redondeados y el nivel de propiedades mecánicas que se alcanza es superior.
- ✦ Gracias a la porosidad que se alcanza, como consecuencia del efecto combinado de la compactación de polvos precalentados y de la sinterización a elevada temperatura, se observan las mejores propiedades, independientemente del contenido en carbono añadido. Por otra parte, la mejora que introduce la compactación de polvos precalentados es mayor que la que produce la sinterización a alta temperatura (1250°C).
- ✦ A la vista de los resultados, la porosidad de las probetas sinterizadas a 1250°C es, en general, más redondeada, pero sin embargo, su tamaño es ligeramente superior. Si se considera como único parámetro de selección la porosidad, desde el punto de vista de la forma de los poros, es mejor la sinterización a 1250°C, pero considerado el tamaño, es algo más favorable la sinterización a 1120°C.
- ✦ La velocidad de enfriamiento no introduce grandes cambios en las características de la porosidad, si bien se ha notado que los poros tienden a ser más esféricos cuando las velocidades de enfriamiento son menores.
- ✦ La velocidad de enfriamiento se muestra determinante cuando se estudia la microestructura del acero. Enfriamientos de 0,25°C/s conducen a microestructuras de bainita con martensita, dependiendo del contenido en carbono. Por el contrario, los enfriamientos de 0,04°C/s llevan a una microestructura de perlita+ferrita. Algo que tendrá un reflejo evidente en las propiedades del acero. El enfriamiento más rápido alcanza niveles más altos en las propiedades a tracción. No obstante, los enfriamientos lentos han conducido a la presencia de microestructuras más dúctiles, esencialmente cuando se sinteriza a 1250°C.
- ✦ Las medidas de variación dimensional confirman la aptitud del material para densificar. Sólo aquellos materiales que muestran una contracción apreciable durante la sinterización, también tienen una resistencia a tracción razonable.

### Propiedades Mecánicas

- ✦ Todas las propiedades mecánicas estudiadas, se ven mejoradas con la compactación de polvos precalentados. Esto se debe, fundamentalmente, a la mayor densificación que experimenta el material (efecto que se multiplica con la sinterización a alta temperatura). Esta mayor densificación es crítica, sobre todo, en la mejora de las propiedades vinculadas a la ductilidad del material: alargamiento y energía absorbida por impacto.
- ✦ El carbono, como elemento de aleación, y al igual que ocurre con los aceros convencionales, mejora la dureza y resistencia del acero sinterizado, a costa de una caída en la ductilidad (alargamiento). El carbono, en los aceros estudiados, juega además un papel activo en el proceso de sinterización, que se interacciona con el efecto temperatura, ya que actúa como agente reductor.
- ✦ El efecto de la temperatura es siempre positivo sobre todas las propiedades estudiadas, porque de igual manera que la compactación de polvos precalentados, actúa de forma positiva sobre la densificación del material. A baja temperatura de sinterización, el carbono no ejerce todo su potencial reductor y el material, además de presentar una menor densificación, presenta barreras al proceso de difusión que hace que sus propiedades se vean aun más reducidas. Ese efecto reductor hace, sin embargo, que a altas temperaturas de sinterización el carbono combinado sea menor, y como consecuencia, no se alcancen los valores esperados para las propiedades mecánicas.
- ✦ La velocidad de enfriamiento, al actuar de forma importante sobre la microestructura del acero, juega también un papel fundamental de cara a las propiedades mecánicas. Velocidades altas mejoran la resistencia, así como velocidades lentas la ductilidad.

### Fractografía

- ✦ Las fracturas estudiadas sobre probetas ensayadas a flexión, permiten distinguir el comportamiento a fractura del material sometido a tensiones de compresión y a tracción, siendo superior el comportamiento del material sometido a compresión.
- ✦ Los materiales estudiados presentan, en general, micromecanismos de fractura dúctil. En los materiales

donde el proceso de conformado ha conducido a una buena densificación (compactación de polvos precalentados o alta temperatura de sinterización), bajo condiciones de ensayo con cargas estáticas, se aprecian zonas con micromecanismos de fractura de cuasi-clivaje o clivaje, derivado de la transmisión de cargas a las partículas originales de acero.

- ⊕ Cuando el ensayo se ha hecho con altas velocidades de deformación (impacto) se han apreciado micromecanismos frágiles (cuasi-clivaje o clivaje), incluso para materiales con baja densificación, a causa de la alta energía involucrada en el proceso de fractura. A temperaturas de sinterización de 1120 °C, la presencia de óxidos superficiales hace que se aprecien en la fractura cuellos de unión que han roto sin apenas deformación, e incluso la compactación con polvos precalentados no ha modificado este comportamiento.

## Referencias

- 1 H. Danninger, G. Tangg, B. Weiaa and R. Stickler, "Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Iron. Part II: Experimental Study". Powder Metallurgy International, 1993, Vol 25. N°4, Pp: 170 and Vol 25. Pp: 219.
- 2 H. Danninger, D. spoljaric, B. Weiss, "Microstructural features limiting the performance of PM steels". International Journal of Powder Metallurgy, 1997, N°4. Pp: 43-53.
- 3 HÖGANÄS Handbook For Sintered Components. Vol. 4: "Warm Compaction", 1998.
- 4 Yang Yu, "Thermodynamic and kinetics behaviour of Astaloy CrM". Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto. Pp 911-914.
- 5 M. Campos, S.Kremel, T. Marcu Puscas, J.M. Torralba, H. Danninger, A. Molinari. "Influence of processing conditions on mechanical properties of steels based on low prealloyed Cr-Mo powders (Astaloy CrM®)". Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 2001, Kyoto.
- 6 J. Lewenhagen. "Chromium Steel Powders for Components". Proc. 3<sup>rd</sup> International Latin American Conference on Powder Technology. Brazil, Florianópolis, 2002.
- 7 U. Engström, "Influence of Sintering Temperature on Properties of Low Alloyed High Strength PM Materials", Powder Metallurgy & Particulate Materials, international Conference PM<sup>2</sup> Tech 2001, 2000.
- 8 Owe Mars "Dynamic properties of warm compacted high strength steels" PM<sup>2</sup>TEC'96, Washington, 1996.
- 9 C. Lindberg, b. Johansson, B. Maroli, "Mechanical Properties of warm compacted Astaloy CrM", Procc. Euro PM'2000.
- 10 HJ Saxton, DR Ireland, WL Server. "Analysis and Control of Inertial Effects during Instrumented Impact Testing". 1974. Instrumented Impact Testing STP563 ASTM, Pp: 50-73
- 11 DR Ireland. 1974. Instrumented Impact Testing STP563 ASTM, "Procedures and Problems Associated with Reliable Control of the Instrumented Impact Test". Pp: 3-29
- 12 George E. Dieter. "Mechanical Metallurgy", 1988
- 13 Sergio de Souza. "Ensaio Mecanicos de Materiais Metálicos. Fundamenos teóricos e practices". 1990. Pp: 93-94
- 14 G. Straffelini, C. Lindberg, V. Fontanari, A. Molinari, "Instrumented Cahrpy Testing on PM Fe-Mo Based alloys with different microstrucutres". Procc. Of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Pp: 1071-1075.
- 15 G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari. "Impact Behaviour of Sintered ferrous Alloys". Euro PM'97. Pp: 303-310.
- 16 M. Slesar. "Micromechanism of Fracture of PM materials". Proc. Int. Conf. Deformation and fracture in structural PM materials, 1996, Vol, pp:85-108.





Capítulo V

5. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y TERMOQUÍMICOS..... 159

5.1 Tratamientos térmicos: temple y revenido..... 161

5.1.1 Caracterización de las probetas tratadas térmicamente 162

    a. Microestructuras..... 162

    b. Microdurezas..... 163

    c. Dureza..... 164

5.2 Tratamientos Termoquímicos..... 165

5.2.1 Nitruración..... 165

5.2.2 Tratamiento al Vapor..... 168

CONCLUSIONES..... 171

REFERENCIAS..... 172

